



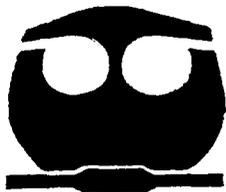
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

INJERTOS DE CRISTALES LIQUIDOS DERIVADOS DE ACRILATOS EN PELICULAS DE POLIPROPILENO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE: INGENIERO QUIMICO PRESENTA: FRANCISCO JAVIER CRUZ CRUZ



MEXICO D.F.



EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA

2002

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

Presidente	Prof. J. MANUEL NAVARRETE TEJERO
Vocal	Prof. S. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA
Secretario	Prof. EMILIO BUCIO CARRILLO
1er. Suplente	Prof. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA
2º. Suplente	Prof. EDUARDO VIVALDO LIMA

EL PRESENTE TRABAJO SE DESARROLLO EN:

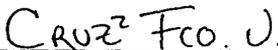
EL LABORATORIO DE MACROMOLÉCULAS
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM

ASESOR DEL TEMA



DR. EMILIO BUCIO CARRILLO

SUSTENTANTE



FRANCISCO JAVIER CRUZ CRUZ

DEDICATORIAS

A mi Madre:

Gracias mamá por que sin tu apoyo, esfuerzo y cuidados; no habría terminado mis estudios. Esto también es fruto de tu esfuerzo. Y sobre todo gracias por tu amor!

A la memoria de mi Padre.

A mis Hermanos y Hermanas, gracias por su gran apoyo, su cariño y por estar conmigo; sobre todo a Felipe, Mary y Lupita.

A mis amigos: Ing. Manuel Cantú y su esposa Ing. Ma. Elena Ramírez de Cantú por su gran e invaluable apoyo, por sus consejos, y así permitirme terminar y complementar la carrera de Ingeniería Química.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco enormemente a la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por permitirme realizar mis estudios de Preparatoria y Licenciatura, por brindarme la oportunidad de superación y llegar a ser lo que soy.

A la **Facultad de Química**, por la excelente formación que recibí.

Al **Instituto de Ciencias Nucleares**, por permitirme desarrollar mi tesis.

A la **Dirección General de Asuntos para el Personal Académico (DGAPA)** de la UNAM, por la beca otorgada durante el desarrollo de este trabajo, con el proyecto IN 100400 ICN.

A la M en C. Susana Castillo por la organización de seminarios que han contribuido a mi preparación.

Al Fís. Francisco García y al M. en C. Epifanio Cruz por el apoyo en la irradiación de muestras.

Al Fís. Antonio Ramírez por su ayuda en el área de computo.

Al Sr. Salvador Ham por su colaboración en la elaboración de las ampolletas utilizadas en esta tesis.

A la Srita. Berta Milla por proporcionarme el material requerido para realizar este trabajo.

Al Sr. Saúl Trujillo por su ayuda en el laboratorio.

A mis compañeros de laboratorio, que estuvieron conmigo durante el tiempo en que realice esta tesis, por su apoyo y amistad.

Agradezco de manera muy especial al Dr. Emilio Bucio Carrillo y la Dra. Guillermina Burillo Amezcua, por permitirme realizar la tesis con ellos, por su apoyo, su paciencia y por todas las atenciones que tuvieron para conmigo.

Les agradezco mucho, ya que siempre tuvieron la mejor disposición en ayudarme, enseñarme y guiarme. Gracias por que he aprendido mucho de ustedes!

ESTA TESIS FORMA PARTE DEL PROYECTO:

DGAPA IN100400ICN

**PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE POLIMEROS
INJERTADOS CON ACRILATOS FUNCIONALES, Y
ESTUDIOS SOBRE LAS PROPIEDADES OPTICAS
DE LAS PELÍCULAS**

ÍNDICE

	Pág.
CAPITULO I	
INTRODUCCIÓN	4
CAPITULO II	
OBJETIVOS	7
CAPITULO III	
GENERALIDADES	9
3.1 Polímeros	10
3.1.1 Introducción	10
3.1.2 Propiedades y Características	10
3.1.3 Cristalinidad	12
3.1.4 Copolímeros	12
3.1.5 Polímeros Funcionales	13
3.2 Cristales Líquidos	14
3.2.1 Estructura Molecular de los Cristales Líquidos	15
3.2.2 Clasificación de los Cristales Líquidos	15
3.2.3 Cristales Líquidos Poliméricos	16
3.2.4 Cristales Líquidos Poliméricos Vía no-covalente	16
3.2.5 Aplicaciones de los Cristales Líquidos	17
3.3 Radiactividad	17
3.3.1 Radiación Ionizante	18
3.3.2 Rayos γ	18
3.3.3 Partículas β	19
3.3.4 Partículas α	19
3.3.5 Fuentes de Radiación Ionizante gamma	19
3.3.6 Química de Radiaciones en Polímeros	19
3.4 Injertos Inducidos por Radiación Gamma	21
3.4.1 Introducción	21
3.4.2 Irradiación Directa	21
3.4.3 Irradiación Directa en Presencia de Vapor	22
3.4.4 Preirradiación Oxidativa	22

3.4.5 Preirradiación	23
3.4.6 Cinética de Injerto Inducida por Radiación	24
3.5 Efecto de Varios Factores en la Polimerización y Velocidad de Injerto	29
3.5.1 Efecto de la Intensidad de Radiación	29
3.5.2 Efecto de la Dosis	29
3.5.3 Efecto de la Temperatura	29
3.5.4 Efecto de la Concentración	30
3.5.5 Efecto del Disolvente	30
3.5.6 Efecto del Espesor	30
3.6 Óptica No Lineal de Segundo Orden	31
3.6.1 Momento Dipolar Permanente	31
3.6.2 Polarizabilidad	32
3.6.3 Hiperpolarizabilidad	33
3.7 Técnicas de Caracterización en Polímeros	36
3.7.1 Espectroscopia de Infrarrojo IR	36
3.7.2 Calorimetría Diferencial de Barrido	36
3.7.3 Microscopio de Luz Polarizada	37

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL	38
4.1 Obtención del Cristal Líquido: 4-[2-(hidroxi)etiloxi]- dietinil-4-benzaldehído	39
4.1.1 Ruta de Síntesis 1. Obtención del compuesto: trimetil-4[2-(hidroxi)etiloxi]- fenilacetileno	39
4.1.2 Ruta de Síntesis 2. Obtención del compuesto: 4-etinilbenzaldehído	42
4.1.3 Reacción Final (Reacción de Cadiot)	44
4.1.4 Síntesis de los Cristales Líquidos	44
4.2 Injerto de Cloruro de Acriloilo en Polipropileno CA-g-PP	47
4.2.1 Materiales	47
4.2.2 Descripción del equipo	47
4.2.3 Injerto de los Acrilatos Funcionales	49
4.3 Esterificación de las Películas Injertadas	50
4.3.1 Unidad Estructural y Ruta de Síntesis del Injerto de Cloruro de Acriloilo en Polipropileno	50

CAPITULO V	
RESULTADOS Y DISCUSIONES	53
CAPITULO VI	
CONCLUSIONES	66
BIBLIOGRAFIA	68

CAPITULO I
INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Los cristales líquidos han sido estudiados desde 1888 por Friederich, Lehman y Friedel, su descubrimiento ha conducido a numerosas aplicaciones (moduladores de flujo, imágenes digitales que aparecen en las pantallas de televisión, de computadoras, y en las ya comunes calculadoras y relojes digitales).

Debido a problemas técnicos en la utilización de estos cristales líquidos (CL), varios investigadores han realizado estudios acerca de sistemas CL dispersados en un polímero, como una matriz sólida, que facilita su proceso tecnológico, en donde el cristal líquido forma parte de la cadena principal o lateral de un polímero, o de ambas, ampliando así el número de aplicaciones (almacenamiento de información, gradiente de temperatura, etc.)

Los polímeros que contienen grupos funcionales en sus cadenas laterales han atraído gran atención como materiales de alta tecnología, desde hace varias décadas. Prácticamente es posible obtener todos los tipos de funcionalidades por medio de la modificación química de polímeros. Cuando se emplean estos polímeros, es necesario que los materiales tengan facilidad de procesamiento, especialmente en forma de películas.

Estos materiales pueden ser utilizados en dispositivos optoelectrónicos que transportan y almacenan información, tales como las fibras ópticas de las líneas telefónicas y los dispositivos ópticos de almacenamiento. Los dispositivos híbridos son los que combinan las cualidades de la electrónica y la fotónica, las cuales dan origen al campo conocido como optoelectrónica.

En el campo de electrónica, se trabaja mucho con tecnología de materiales procesados en forma de películas delgadas y que poseen propiedades ópticas, conocidas como de óptica no lineal de segundo orden y tercer orden.

En las aplicaciones de óptica no lineal de segundo orden, se han empleado varios materiales inorgánicos cristalinos, entre ellos los más notables el LiNbO_3 y el KH_2PO_4 . Sin embargo estos materiales es difícil de procesar dispositivos en forma de películas delgadas.

En los últimos años, los investigadores han comenzado a reemplazar estos materiales con cristales líquidos poliméricos. Estos materiales combinan las propiedades de versatilidad de los plásticos con las propiedades ópticas deseables de los sólidos inorgánicos empleados.

En comparación con los cristales inorgánicos que son excelentes materiales usados comúnmente en estas aplicaciones, aunque de naturaleza rígida y muy poco flexibles, los materiales plásticos son de fácil moldeo y de composición química sencilla, tal que esto favorece sus respectivas síntesis.

La química de radiaciones a pesar ha jugado un papel importante en el mejoramiento de diversos materiales, en este caso basta con señalar que el uso de radiaciones facilita la formación de radicales libres, las cuales hacen posible que se efectúen reacciones químicas, entre ellas la polimerización y la modificación de polímeros.

Una de las formas de obtener polímeros funcionales, que ha probado su versatilidad y eficacia, es el método de injerto mediante radiación ionizante, proveniente de rayos gamma. El método en el cual se injerta primero cloruro de acrililo y a continuación se hace reaccionar con alcoholes que contienen los grupos funcionales deseados, es un buen método para la obtención de películas con derivados de acrilatos con funciones especiales.

CAPITULO II

OBJETIVOS

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es obtener derivados de acrilatos acetilénicos en películas de polipropileno. Utilizar la radiación ionizante para realizar la modificación superficial de películas de polipropileno, por medio de la formación de un copolímero de injerto que contenga grupos acrilatos acetilénicos con propiedades de óptica no lineal de segundo orden, para aplicaciones en optoelectrónica.

Para lo cual se requiere:

- Sintetizar el compuesto: 4-[2-(hidroxi)etiloxi]-dietinil-4-benzaldehído, que presumiblemente presentará propiedades de cristal líquido.
- Obtener el copolímero de injerto: CA-g-PP (cloruro de acrilato injertado en polipropileno), por el método de irradiación directa, para ello se encontrarán las condiciones óptimas de preparación mediante el estudio de los siguientes parámetros: dosis e intensidad de radiación, concentración del monómero y disolvente.
- Esterificar el copolímero CA-g-PP obtenido, con el compuesto sintetizado: 4-[2-(hidroxi)etiloxi]-dietinil-4-benzaldehído y con otros dos cristales líquidos. Previamente sintetizados, en otro trabajo de investigación
- Finalmente caracterizar el copolímero CA-g-PP ya esterificado ó cristal líquido polimérico, mediante las técnicas de Espectroscopia de Infrarrojo (IR) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), para verificar si realmente se llegó a los resultados esperados.

CAPITULO III
GENERALIDADES

GENERALIDADES

3.1 POLÍMEROS

3.1.1 Introducción

En la actualidad a cualquier lugar que dirijamos la mirada encontraremos polímeros, se encuentran en el hogar, oficina, industria, hospital, etc., se puede afirmar que en todo lugar existen artículos formados a partir de polímeros.

La materia prima más importante para la fabricación de los polímeros (plásticos) es el petróleo, debido a que de él se derivan los productos que originan diferentes tipos de polímeros. Es importante mencionar que también otras materias primas para la fabricación de plásticos son algunas sustancias naturales como la madera y el algodón de donde se obtienen la celulosa, así como algunos productos químicos.

Los polímeros están compuestos de secuencias repetitivas de unidades de monómeros por enlaces covalentes.

3.1.2 Propiedades y Características

Propiedades Físicas

La estructura interna de los polímeros determina sus propiedades fundamentales y es la causa de las diferencias con otros materiales. Es decir las principales características de los polímeros son consecuencia de la naturaleza y ordenación covalente de las unidades de los monómeros.

Por ejemplo, los plásticos tienen densidad más baja que otros debido a que sus cadenas son más desordenadas, esto también provoca absorción de humedad, comportamiento que en muchos casos no es deseado, por que afecta el procesamiento del material. La estructura también afecta la transparencia de los plásticos, donde si la estructura es completamente desordenada, es decir amorfa, el material es transparente y si la estructura presenta mayor ordenamiento, es decir es cristalina, el material es translúcido. Otra propiedad que esta determinada por la estructura es la permeabilidad, donde si la estructura del plástico es compleja o muy cristalina, el material presentará elevadas propiedades de barrera; y por el contrario si la estructura es amorfa, la barrera será baja y permitirá el paso de algunos gases.

Las propiedades físicas de los polímeros se modifican a menudo mediante aditivos que mejoran sus propiedades. Como ejemplo tenemos los plastificantes, los cuales son líquidos relativamente no volátiles que se mezclan con los polímeros para que alteren sus propiedades por intrusión entre las cadenas poliméricas. Los polímeros plastificados suelen ser más flexibles que los polímeros puros. Para prolongar la vida de los polímeros se utilizan estabilizantes y antioxidantes.

Propiedades Térmicas

Los polímeros en general son malos conductores del calor, por lo tanto se consideran aislantes, sin embargo, cada uno de ellos presenta diferente comportamiento en sus propiedades cuando son expuestos al calor de acuerdo con su estructura propia. Los polímeros que se reblandecen o funden y que después solidifican, recuperando sus propiedades originales al enfriarse, son los termoplásticos. Los polímeros que se reblandecen o funden al calentarlos, convirtiéndolos en sólidos infusibles, son los termoestables o termofijos. Los polímeros termoestables se vuelven rígidos al calentarse como consecuencia de una polimerización adicional o entrecruzamiento. Los grupos funcionales que permanecen después de una polimerización incompleta son la fuente de los centros reactivos requeridos para que exista el carácter termoestable.

La propiedad de fusión de un polímero es importante por lo que respecta a la utilización de dicho polímero en la fabricación de productos comerciales. Muchos plásticos moldeables son modelados mientras están fundidos, siendo entonces calentados adicionalmente para que se conviertan en sólidos rígidos de las formas deseables.

Propiedades Mecánicas

La diferencia entre los polímeros y el vidrio o el metal radica en que los polímeros tienen una estructura molecular y, el metal y el vidrio presentan una estructura atómica. Por esta razón los polímeros presentan una resistencia mecánica relativamente menor, un módulo de elasticidad menor, dependencia de las propiedades mecánicas con respecto al tiempo y modificación de propiedades por efecto de la temperatura. También se presenta un comportamiento de deformación y recuperación interna de los polímeros, la cual confiere una cualidad llamada memoria, que en algunas ocasiones ayuda a piezas sometidas a impactos a recuperar su forma. Estas propiedades pueden ser modificadas mediante aditivos, cargas, refuerzos o la unión con otros plásticos, así como mediante variantes en los procesos de transformación. De esta forma, por medio de la orientación o bioorientación de películas o botellas, se incrementa su resistencia a la tensión, al impacto y sus cualidades de barrera. Este comportamiento se debe a las fuerzas de enlace presentes en los polímeros, donde algunos de ellos pueden ser sometidos a esfuerzos sin fracturarse y por el contrario mejoran algunas de sus cualidades.

Propiedades Eléctricas

Debido a que los polímeros no poseen electrones libres móviles, no conducen la electricidad y por lo tanto se convierten en materiales aislantes de la misma. Por esta razón se emplean en el recubrimiento del cable y alambre, para equipo eléctrico y electrónico.

Propiedades Químicas

Al ser la estructura de los polímeros molecular y no atómica, se consideran materiales inertes frente a la mayoría de sustancias líquidas, sólidas y gaseosas comunes, presentando mejores propiedades químicas que el papel, madera, cartón y metales, siendo superados únicamente por el vidrio.

3.1.3 Cristalinidad

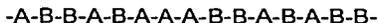
Los polímeros son mezclas de macromoléculas con estructuras y pesos moleculares similares que exhiben algunas propiedades características promedio. Los polímeros no cristalizan exactamente del mismo modo que lo hacen los compuestos puros. Algunos polímeros poseen muchas características físicas de los cristales y se dice que son cristalinos. Largos segmentos de cadenas poliméricas lineales se hallan orientados de manera regular unos respecto a otros. Tales regiones cristalinas de un polímero se denominan cristalitas.

Los polímeros que contienen grupos funcionales polares muestran una considerable tendencia a ser cristalinos. La orientación se ve ayudada por la alineación de los dipolos de las diferentes cadenas. Los grupos polares no son un prerequisite necesario para la cristalinidad. Pueden prepararse polietileno y polipropileno cristalinos. Las irregularidades tales como puntos de ramificación, unidades de co-monomero y entrecruzamiento conducen a polímeros amorfos.

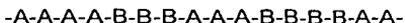
3.1.4 Copolímeros

La copolimerización tiene lugar cuando una mezcla de dos o más monómeros polimerizan de manera que cada clase de monómeros participa en la cadena polimérica. Un copolímero puede presentar propiedades muy diferentes a las de una mezcla de los homopolímeros individuales. La estructura fundamental resultante de la copolimerización depende de la naturaleza de los monómeros con la cadena polimérica en crecimiento. La copolimerización se lleva a cabo de tal forma que a los copolímeros se les puede clasificar en tres grupos principales: al azar, de bloque e injerto.

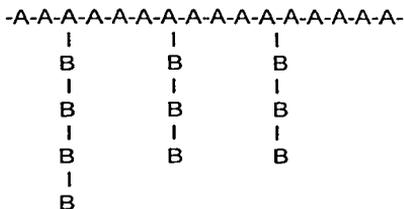
En los **copolímeros al azar**.- Las unidades repetidas están distribuidas aleatoriamente a lo largo de la cadena, es decir las unidades monoméricas se distribuyen fortuitamente a lo largo de la cadena. Así, la estructura de un copolímero al azar se puede representar como:



Los copolímeros de bloque.- Las unidades repetidas están localizadas en segmentos alternados largos. Son el resultado de la unión de los radicales terminales de dos macromoléculas distintas sometidas a irradiación, por lo cual se obtiene un tipo de copolímero de la forma siguiente:



Los copolímeros de injerto.- Cadenas secundarias que contienen una unidad repetida están unidas a la cadena principal, la cual tiene la otra unidad. Son macromoléculas que se componen de dos o más partes poliméricas diferentes. De acuerdo a esta definición, pareciera que los copolímeros de injerto se pueden considerar como resultado de la combinación química de dos macromoléculas químicamente diferentes y se representan como:



El hecho de que los copolímeros de injerto contengan secuencias largas de dos diferentes unidades monoméricas les confiere propiedades únicas. Así, los copolímeros de injerto combinan propiedades características de ambos polímeros, en cambio, los copolímeros al azar generalmente exhiben propiedades intermedias de los dos homopolímeros básicos.

Dado que la combinación de las dos partes poliméricas puede conducir a una estructura deseada, esto nos lleva por principio a la obtención de ciertos polímeros con propiedades altamente específicas, las cuales se pueden ajustar para optimizar su aplicación.

3.1.5 Polímeros Funcionales

La funcionalización efectiva de un polímero depende de su forma física, solvatación, porosidad, reactividad química y estabilidad. Tales factores son cruciales en el diseño de un nuevo polímero reactivo y pueden ser influenciados por las condiciones empleadas durante su preparación.

Los polímeros funcionales son macromoléculas que contienen grupos funcionales o compuestos funcionales, ellos tienen gran ventaja sobre las moléculas pequeñas con los mismos grupos funcionales. Sus usos están relegados a los grupos

funcionales y a su naturaleza polimérica, cuyas propiedades características dependen principalmente del extraordinario gran tamaño de las moléculas.

El ataque de los grupos funcionales a un polímero es frecuentemente el primer paso para la preparación de un polímero funcional para su uso específico; sin embargo la propia elección del polímero a modificar es un factor importante para su posterior aplicación, también para sintetizar polímeros alifáticos y aromáticos, un amplio número de polímeros naturales son funcionalizados y usados como materiales reactivos. Así mismo polímeros inorgánicos son modificados con grupos funcionales reactivos y usados en procesos en los cuales se requieren diferentes condiciones de servicio.

En principio los grupos activos pueden ser parte del esqueleto del polímero, estar enlazados a la cadena principal como un grupo colgante unido directamente o vía un grupo espaciador. El grupo funcional requerido puede ser introducido dentro del soporte polimérico de la cadena, mediante:

1. Incorporación durante la síntesis del soporte mismo, a través de la polimerización y copolimerización de monómeros que contienen los grupos funcionales deseados.
2. Modificación química de una determinada matriz polimérica preformada, no funcionalizada.
3. Por la combinación de los métodos 1 y 2.

Cada una de las cuales tiene sus ventajas y desventajas y sólo uno de ellos puede preferirse para la preparación de un polímero funcional en particular, cuando el otro sea totalmente impráctico. La elección de cualquier camino dependerá principalmente de las propiedades físicas y químicas requeridas del nuevo material para una aplicación específica.

Uno de los caminos a seguir en la funcionalización de un polímero es el de injertar un compuesto funcional (una molécula que contiene uno o más grupos funcionales, del mismo o diferente tipo) para modificar sus propiedades, la radiación ionizante es el único método que hace posible el injerto de cualquier monómero vinílico o alílico en un polímero.

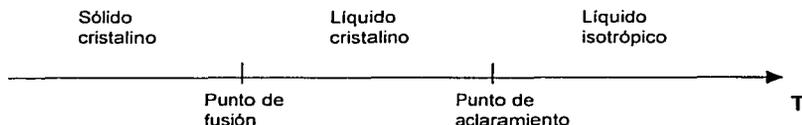
3.2 CRISTALES LÍQUIDOS

Existen ciertos compuestos de naturaleza orgánica que tienen la capacidad de exhibir un comportamiento dual entre los estados sólido y líquido ya sea en solución, o en un determinado rango de temperatura: dichos compuestos son denominados cristales líquidos. Es decir los cristales líquidos son compuestos que contienen propiedades intermedias entre el estado sólido y líquido. Son de gran interés, puesto que su capacidad para presentar propiedades duales sólido-líquidas los sitúa en un lugar especial dentro de la naturaleza, estos poseen tanto las características de un flujo de un líquido como cierto ordenamiento estructural entre sus átomos característico del estado sólido, así como propiedades ópticas.

La fase líquido-cristalina es denominada también mesofase, fase intermedia o fase mesomórfica y a los compuestos que presentan tal mesofase son llamados

compuestos mesogénicos o mesógenos. Cabe mencionar que de éstos los más importantes en el ámbito comercial son los termotrópicos, en los cuales se combinan puntos de fusión bajos y mesofases altas.

Describiendo el comportamiento de un CL a medida que aumenta la temperatura, se puede indicar que a temperaturas bajas se tiene un sólido cristalino, a medida que aumenta la temperatura se llega a su punto de fusión, a partir de éste se tiene un líquido cristalino, es decir inicia la mesofase, así conforme se eleva la temperatura, se llega al punto de aclaramiento, en este punto termina el intervalo de líquido cristalino y posteriormente se llega a un líquido isotrópico.



3.2.1 Estructura Molecular de los Cristales Líquidos

Una molécula de cristal líquido está constituida por tres partes principales, las cuales son:

1. Parte mesógena: Es un grupo rígido, el cual posee dobles o triples enlaces en su estructura.
2. Parte flexible: La cual está constituida por enlaces sencillos, como grupos alquilo de cadena larga.
3. Parte cristalizadora: La cual es un grupo que se encarga de facilitar la cristalización, por ejemplo un grupo carbonilo.

Las moléculas de un cristal líquido son alargadas en forma de barra o aplanadas en forma de disco, debido a ello, dicha asimetría molecular provoca que los átomos dentro de la molécula se sitúen preferentemente dentro de la molécula o en el plano definido por la molécula misma, lo cual da lugar a una estructura molecular complicada, los enlaces atómicos producen una distribución complicada en las moléculas.

3.2.2 Clasificación de los Cristales Líquidos

De acuerdo a las condiciones en las cuales los CL pueden presentar la mesofase se dividen en dos grupos principales: termotrópicos y liotrópicos.

Los **cristales líquidos termotrópicos** son aquellos compuestos en los que la propiedad de cristal líquido está en función de la temperatura. Pueden formar fases nemáticas en la cual las moléculas están alineadas paralelamente entre sí, a

lo largo de sus ejes. En las fases nemáticas se puede adquirir una superestructura óptica activa; es el caso de moléculas con simetría especular o mezclas racémicas; llamada mesofase nemático-quiral. Fases esmétricas en las cuales se muestra un mayor grado de orden (bi o tridimensional) que semeja más a cristales sólidos. Generalmente son más viscosas que las nemáticas. Fases discóticas, en esta fase las moléculas tienen un arreglo a lo largo del eje en el plano de la capa y paralelamente de cada una. El eje alineado de cada capa está rodeado por un pequeño ángulo con respecto a la capa adyacente.

Los cristales líquidos liotrópicos son aquellos que presentan la propiedad de cristal líquido en función de la concentración y tipo de disolvente. Pueden formar fases hexagonales: las cuales constituyen agregados cilíndricos de moléculas de surfactante, empaçadas con geometría hexagonal. Fases laminares: en esta estructura el agua se encuentra entre bicapas de moléculas anfifílicas. Fases cúbicas: las moléculas de surfactante se agregan en esferas, que a su vez se empaқан en una red cúbica centrada en el cuerpo.

La diferencia entre estos dos tipos, radica en que mientras los primeros presentan la fase o comportamiento líquido-cristalino en un intervalo de temperatura, los segundos lo presentan bajo ciertas condiciones químicas o en solución.

3.2.3 Cristales Líquidos Poliméricos

Presentan diferentes tipos de estructura y son principalmente cristales líquidos termotrópicos. Además, la relación del número de mesógenos por unidad respectiva es variable. Igualmente los mesógenos pueden encontrarse tanto en la cadena principal como en cadenas laterales del polímero.

La síntesis de cristales líquidos poliméricos (CLP) involucra la combinación de unidades mesogénicas con cadenas poliméricas y existen dos maneras para lograr tal fin; una es que los mesógenos se incorporen a la cadena principal y la otra es que los mesógenos se unen a cadenas flexibles del polímero como grupos laterales. Cabe mencionar que en el segundo caso los grupos mesogénicos se unen a la cadena vía un espaciador flexible, ya que de no ser por estos últimos sería difícil que se presentase el fenómeno de cristalinidad líquida.

Así hoy en día hay una constante demanda en la síntesis de CL en los cuales se combinan puntos de fusión muy bajos y puntos de aclaración altos, así en éste ámbito los CLP juegan un papel importante en el desarrollo de nuevos compuestos con estas propiedades.

3.2.4 Cristales Líquidos Poliméricos Vía no-covalente

Al inicio de la década de los 90's Gerald Bazuin aporta a la ciencia una nueva modalidad para obtener cristales líquidos poliméricos, los cuales se caracterizan por uniones no covalentes entre un material polimérico y un cristal líquido (de bajo peso molecular).

Las uniones no-covalentes juegan una parte importante en los cristales líquidos poliméricos, ya que pueden inducir el mesomorfismo. Recientemente se ha demostrado que las uniones no-covalentes presentan ventajas en la construcción molecular de los CLP.

La creación de los CLP con uniones no-covalentes se les puede clasificar dentro de la química supramolecular, en donde en forma separada el polímero y el compuesto de bajo peso molecular no exhiben propiedades de cristal líquido, pero si la presentan una vez unidos.

3.2.5 Aplicaciones de los Cristales Líquidos

En la actualidad existen numerosas aplicaciones de los cristales líquidos. Un ejemplo tecnológico que puede explicar claramente lo que es y para que se utilizan los cristales líquidos son las imágenes digitales que aparecen en las pantallas de televisión, y de computadoras, en las ya comunes calculadoras y relojes digitales.

Los cristales líquidos termotrópicos de bajo peso molecular se utilizan en "displays" (pantallas).

Los cristales líquidos poliméricos (CLP) tienen menos éxito en pantallas debido a su tiempo de respuesta más lento. Una aplicación potencial de los CLP en la que el tiempo de respuesta no es crítico, es el de sistemas de almacenamiento de información óptica, lo cual se ha explorado ampliamente aunque no lo suficiente para su utilización comercial.

Otra aplicación, es modular o controlar el flujo en algún proceso.

3.3 RADIOACTIVIDAD

La reactividad fue descubierta en 1896, hace poco más de 80 años, por Henri Becquerel, como una consecuencia directa del descubrimiento de los rayos X por Röntgen, algunos meses antes. Becquerel estaba trabajando con una sal de uranio, cuando encontró que emitía radiaciones similares a los rayos X, con un considerable poder de penetración. El término actual: radiactividad, no aparece sino un año después en una publicación por Pierre y Marie Curie sobre sus investigaciones químicas de la peblenda, un mineral conteniendo radio y uranio. La materia es radiactiva cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares, o radiación electromagnética característica, sin masa ni carga, teniendo lugar un intercambio de energía al mismo tiempo.

3.3.1 Radiación ionizante

La radiación (de radio = rayo) es todo aquello que se emite y propaga desde una fuente, puede ser luminosa, calorífica, sonora, etc., la radiación ionizante es aquella que tiene suficiente energía para producir iones en la materia que atraviesa, una de las formas de radiación con la que estamos más familiarizados es la luminosa, que se produce cuando los electrones de las órbitas atómicas más externas pasan a la inmediata interior, así por ejemplo en un foco común la energía eléctrica calienta el filamento y algunos electrones saltan a una capa más alejada del núcleo, cuando regresan devuelven la energía en forma de luz. Las radiaciones emitidas por el núcleo atómico son de 4 especies principalmente: neutrones, partículas α , partículas β , y rayos γ .

3.3.2 Rayos γ

Son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con mucho menor longitud de onda y en consecuencia mucho mayor energía. La radiación gamma, es de naturaleza electromagnética de muy alta frecuencia y longitud de onda corta, sin carga eléctrica. Los rayos γ , al igual que los rayos X, tienen energías bien definidas, ya que son producidos por la transición entre niveles de energía del átomo, pero mientras los rayos γ son emitidos por el núcleo, los rayos X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo u orbitales, sólo difieren en su origen y capacidad de penetración. Los rayos γ son a menudo llamados fotones, cuando se consideran como paquetes de energía con valor constante emitidos por un núcleo radiactivo al decaer. Los fotones gamma, pueden penetrar materiales muy densos, se requiere de más de un metro de concreto para detener los efectos de la radiación gamma.

3.3.3 Partículas β

Son partículas de masa despreciable (su masa es la del electrón es decir aproximadamente $1/1836$ de aquella del protón y $1/1834$ de aquella del neutrón) y presentan carga negativa o positiva. La partícula β^- o negatrón es un electrón emitido por el núcleo, el cual aumenta una unidad su carga positiva, al transformar un neutrón en protón. Por tanto, el número atómico aumenta una unidad, el átomo se convierte en el elemento situado un lugar a la derecha en la tabla periódica y su número de masa permanece sensiblemente el mismo. La partícula β^+ o positrón, es emitida cuando se transforma en neutrón y una partícula de la misma masa que el electrón pero con carga positiva es emitida por el núcleo. El número atómico decrece una unidad y el elemento se corre un lugar a la izquierda en la tabla periódica.

3.3.4 Partículas α

La radiación alfa consiste en un núcleo de átomo de helio, es decir esta formada por dos protones y dos neutrones y posee una carga de $+2e$ y una masa aproximada a 4 veces la masa del electrón. La radiación alfa es la menos penetrante siendo absorbida fácilmente en unos pocos centímetros de aire o por unas hojas de papel. Debido a su masa relativamente grande y su doble carga es un agente de ionización muy efectivo.

Cuando una partícula alfa, choca contra otros átomos, su doble carga positiva remueve uno o más electrones dejando al átomo o molécula en un estado ionizado.

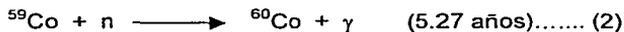
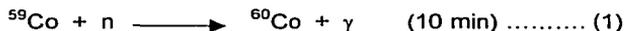
3.3.5 Fuentes de Radiación Ionizante gamma

Las fuentes de radiación gamma, son irradiadores con material radiactivo, los cuales son máquinas útiles para llevar a cabo los procesos inducidos por la radiación ionizante. En ellas se usa material radiactivo (cobalto-60 o cesio-137, principalmente) para su uso industrial o para apoyo a la investigación.

El cesio-137 tiene una vida media de 30.1 años, sin embargo, este es un producto de fisión del U^{235} el cual no es práctico en estos tiempos, los obstáculos para su uso industrial son el costo de las separaciones químicas (purificarlo), además de que es muy soluble y esto genera problemas de fugas.

Por otro lado, el cobalto-60 tiene una vida media de 5.2 años y emite aproximadamente el doble de energía de una fuente de cesio-137, y es mucho más barato y fácil de manejar.

La reacción usada en la formación del ^{60}Co es llevada a cabo en un reactor nuclear, mediante la captura de un neutrón por el ^{59}Co . Se dan dos reacciones de captura:



Alrededor del 99% del isómero de 10 min. es transformado por transición isomérica a isómero de 5.27 años.

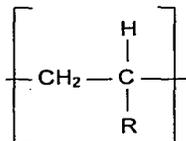
3.3.6 Química de Radiaciones en Polímeros

La irradiación de polímeros con radiación ionizante puede causar varios efectos tales como entrecruzamiento, degradación, o bien injerto y polimerización en presencia de un monómero.

Entrecruzamiento y Degradación

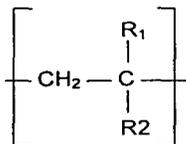
Los polímeros se degradan o entrecruzan dependiendo de sus estructuras químicas, cuando se exponen a la radiación gamma.

Aunque, estos procesos ocurren simultáneamente, el entrecruzamiento predomina en polímeros que contienen un átomo de hidrógeno en cada átomo de carbono, es decir, con la siguiente estructura:



Ejemplos de estos polímeros los constituyen el polietileno, polipropileno, poliestireno, el hule natural, los poliácridatos, etc.

Los polímeros que se degradan por escisión (rompimiento de enlaces covalentes) son usualmente aquellos que contienen átomos de carbono cuaternarios, como por ejemplo el poliuretano, el politetrafluoroetileno, el poliisobutileno, la celulosa y sus derivados, los polimetilmetacrilatos, representados por la siguiente estructura general:



Y polímeros del tipo $-\text{CX}_2 - \text{CX}_2 -$, donde X es un halógeno.

Los síntomas de la degradación incluyen, el agrietamiento, la pérdida de fuerza mecánica, la decoloración y otras propiedades físicas no deseables, relacionadas con el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, la cristalinidad y el entrecruzamiento.

Polimerización mediante Radiación

Durante la disociación de enlaces covalentes mediante irradiación, se forman fragmentos de radicales libres, de manera muy similar al efecto causado por iniciadores como el peróxido de benzoilo cuando se trabaja la polimerización sin radiación ionizante.

3.4 INJERTOS INDUCIDOS POR RADIACIÓN GAMMA

3.4.1 Introducción

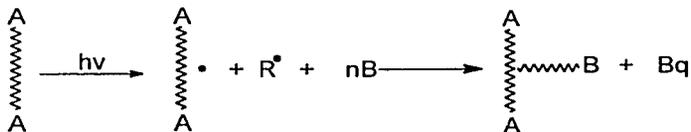
El injerto mediante radiación, constituye un método muy usado para modificar la superficie de polímeros de tal manera que adquiera propiedades que lo conviertan en un plástico de especialidad.

Debido a que los copolímeros son el resultado de la combinación química de dos moléculas de diferente naturaleza y que las radiaciones son creadoras de sitios activos en los polímeros, esto nos conduce a numerosos procesos de química de radiaciones en macromoléculas, dando como resultado copolímeros de injerto. Este injerto superficial puede considerarse como una modificación química llevada a cabo mediante un enlace covalente de nuevas macromoléculas en la superficie del sustrato (polímero), de aquí, que también pueda considerarse como un copolímero de injerto. Muchos copolímeros de injerto son formados por el mecanismo de polimerización por radicales libres.

El injerto inducido por radiación es un método bien conocido, los cuales han sido reportados desde la década de los 60's. Estos se pueden obtener en sustratos tales como fibras o películas, con monómero en fase líquida, vapor o solución. El primer método empleado para obtener injertos es el de preirradiación, actualmente existen cuatro métodos para obtener injertos: preirradiación, preirradiación oxidativa, irradiación directa e irradiación directa en presencia de vapor.

3.4.2 Irradiación Directa

En este método se pone en contacto la película que se desea injertar y un monómero diluido en un disolvente que no presente efectos secundarios con la radiación, se elimina el oxígeno presente en el sistema y se irradia el sistema película-monómero-disolvente para un copolímero de injerto. Por este método; existen ocasiones en las que el porcentaje de injerto es menor con respecto al homopolímero formado; lo cual se puede contrarrestar adicionando un inhibidor. En este método se puede variar la dosis de irradiación y concentración de monómero.

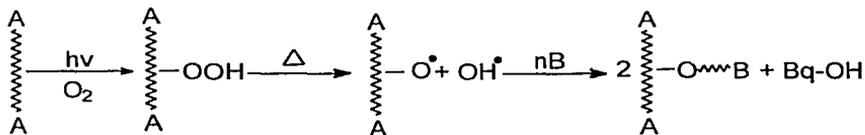
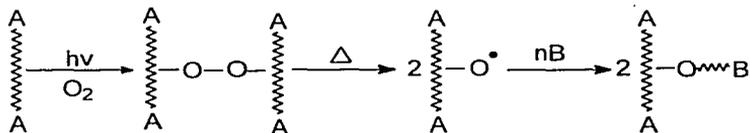


3.4.3 Irradiación Directa en Presencia de Vapor

En este método se emplea una ampolla diseñada de tal forma que el monómero no este en contacto con la película que se desee injertar, se elimina el oxígeno presente en el sistema, en un dispositivo de plomo se coloca la ampolla cubriendo (blindando) únicamente el monómero, permitiendo que la radiación ionizante incida sobre la película, la cual estará en contacto con los vapores del monómero e iniciará el injerto. El mecanismo de injerto es igual al del método de irradiación directa.

3.4.4 Preirradiación Oxidativa

Como su nombre lo dice; primero se irradia la película a injertar para la formación de peróxido y/o hidroperóxidos en ella, se pone en contacto con una solución monómero-solvente, posteriormente se somete a calentamiento durante un tiempo de reacción que puede variar de 1 a 24 horas para formar los radicales libres de los peróxidos correspondientes, iniciar la polimerización del monómero y obtener el copolímero de injerto. En este método se pueden variar algunos parámetros como: temperatura de injerto, tiempo de reacción, concentración de monómero, dosis de preirradiación, etc.



3.4.5 Preirradiación

Se irradia la película a vacío en una atmósfera inerte, a continuación se pone en contacto con un monómero o solución de monómero sin perder el vacío o la atmósfera inerte y se somete a calentamiento al igual que en el método anterior. El mecanismo de reacción es similar al método directo, sólo que se evita la formación de homopolímero.

Los rendimientos de injerto en este método son menores debido a que los radicales libres formados se recombinan entre sí.

3.4.6 Cinética de Injerto Inducida por Radiación

Los injertos inducidos por radiación se pueden producir por mecanismos vía radicales libres, iónico y mezcla de ambos.

Mecanismo vía radicales libres para injertos inducidos por radiación. El injerto dependerá de la difusión del monómero en el polímero, de la cinética y de la polimerización del monómero, principalmente.

Cinética de Polimerización e Injertos por Radiación

La irradiación de monómeros o polímeros da como resultado la ionización de moléculas:



El electrón es capturado por un ión M^+ o O^+ produciendo moléculas excitadas:



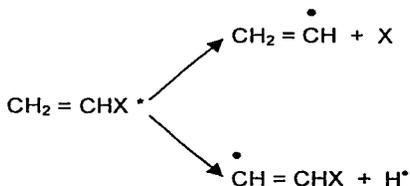
La molécula con energía de excitación de 8 a 15 eV se descompone en radicales:

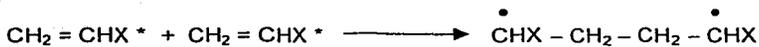


Análogamente las moléculas pueden quedar excitadas inicialmente formando M^{**} o P^{**} cuando la energía de irradiación es pequeña para su ionización:



Puede haber varios caminos para la formación de radicales del monómero dependiendo de la E de unión de X y H





En la irradiación de polímeros se pueden formar varios radicales. Los macro radicales formados en una matriz polimérica con sitios activos que promueven la iniciación del injerto.

La velocidad de iniciación de polimerización se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$V_i = \frac{G_R I}{100 N_A} [=] \frac{\text{mol}}{1 \text{ sec}} \quad I [=] \text{e V/l sec}$$

Donde: $G_R = \frac{[M] N_A 100}{I t}$

Reacción de propagación:



Velocidad de propagación:

$$V_P = K_P [R^*] [M]$$

Reacción de terminación:



Velocidad de terminación:

$$V_t = k_t [RM^*]^2$$

La velocidad total de polimerización se expresa:

$$V = -d[M]/dt = k_p [RM^*] [M]$$

En el estado estacionario la concentración de radicales en el sistema esta determinado por la ecuación:

$$V_i = V_t$$

$$\frac{G_R I}{100 N_A} = k_t [RM^*]^2$$

$$[RM^*] = \left[\frac{G_R I}{k_t 100 N_A} \right]^{0.5}$$

Substituyendo:

$$V = \frac{k_p}{k_t^{0.5}} \left[\frac{G_R I}{k_t 100 N_A} \right]^{0.5}$$

La velocidad de iniciación se puede expresar:

$$V_i = k_i I$$

Esta ecuación es análoga a la velocidad de iniciación química:

$$V_i = k_i [I_n]$$

Si: $G_R I / 100 N_A$

$$k_i I = k_t [RM^*]^2$$

$$[RM^*] = \frac{k_i^{0.5} I^{0.5}}{k_t^{0.5}}$$

Nota: $* V_i = k_i [RM^*]^2$ Desproporción

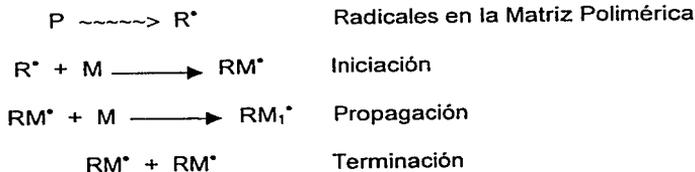
$V_t = 2k_t [RM^*]^2$ Recombinación

Substituyendo:

$$V = \frac{k_i^{0.5} k_p I^{0.5}}{k_t^{0.5}}$$

La velocidad de polimerización mediante radiación vía radicales libres es proporcional a $I^{0.5}$ y $[M]$.

El proceso de injerto difiere del de polimerización en el paso de iniciación; otras consideraciones para injertos:



$$V_i = k_i [R^*] [M]$$

$$V_p = k_p [RM^*] [M]$$

$$V_t = k_t [RM^*]^2$$

Usando el principio del estado estacionario y considerando las ecuaciones de cinética vistas anteriormente:

Donde: $V_i = V_t$

$$k_i [R^*] [M] = k_t [RM^*]^2$$

$$[RM^*] = \frac{k_i^{0.5} [R]^{0.5} [M]^{0.5}}{k_t^{0.5}}$$

Velocidad de injerto:

$$V_{\text{injerto}} = \frac{k_i^{0.5} k_p [R]^{0.5} [M]^{0.5}}{k_t^{0.5}}$$

Nota

Si $[R^*]$ es proporcional a I , el número de radicales producidos en la reacción de injerto será proporcional a $I^{0.5}$ y $[M]^{1.5}$ lo cual corresponde a numerosos datos experimentales, la masa molecular es proporcional a $I^{-0.5}$.

El índice de polimerización (P_n) está determinado por la relación de velocidad de polimerización e iniciación:

$$\frac{V}{V_i} = \frac{k_i^{0.5} k_p I^{0.5}}{k_t^{0.5} k_i I} [M] = \frac{k_i^{-0.5} k_p I^{-0.5}}{k_t^{0.5}} [M]$$

3.5 EFECTO DE VARIOS FACTORES EN LA POLIMERIZACIÓN Y VELOCIDAD DE INJERTO

La velocidad de polimerización depende de la naturaleza del monómero; por ejemplo el acetato de vinilo polimeriza 100 veces más rápido que el estireno. Así para tener mayor rendimiento $G_{R'(P)} > G_{R'(M)}$ (el rendimiento radioquímico de asociación de radicales del polímero deberá ser mayor que el del monómero); es decir, se requiere un mayor rendimiento de polimerización del monómero que se esta injertando (de lo contrario no se lleva a cabo el proceso o el rendimiento es bajo).

Hasta el momento no hay alguna regla que nos indique cuales son las variables o condiciones adecuadas para obtener un copolímero de injerto con el rendimiento deseado o con las mejores propiedades mecánicas.

3.5.1 Efecto de la Intensidad de Radiación

A altas intensidades (razones de dosis) la polimerización vía radicales decrece. Debido a la recombinación de los radicales producidos, la velocidad de radicales en injertos en muchos casos es proporcional a la raíz de la intensidad de radiación $V \propto I^{0.5}$.

3.5.2 Efecto de la Dosis

A altas intensidades de radiación la velocidad de polimerización se incrementa debido a un proceso de autoaceleración, lo cual depende de la naturaleza del monómero y de la intensidad de radiación.

La autoaceleración causada por un incremento de viscosidad en el sistema, puede ocasionar un posible incremento de la velocidad de terminación del proceso de polimerización, pero que no afecte la velocidad de propagación de la cadena (efecto gel, es decir el monómero pasa de un estado líquido a un estado viscoso). La formación de nuevos radicales no sólo en el monómero, también en polímeros (en formación). Los radicales poliméricos pueden iniciar una polimerización (auto-catálisis).

3.5.3 Efecto de la Temperatura

La velocidad de polimerización o de injerto se incrementa con la temperatura; en este caso también dependerá de la naturaleza del monómero, ya que al llegar a una cierta temperatura combinada con factores como la difusión, la concentración, dosis, etc. puede haber una homopolimerización. Como se mencionaba anteriormente a mayor temperatura se incrementa el por ciento de injerto hasta

llegar a una temperatura óptima que no disuelva al copolímero de injerto o a la matriz a injertar.

3.5.4 Efecto de la concentración

De esta variable, la concentración de monómero dependerá de la velocidad del injerto. También la concentración de monómero utilizada dependerá del método empleado (preirradiación o directo). Por ejemplo, si se utiliza el método directo no es conveniente manejar concentraciones de monómero superior a 80% porque existe una mayor tendencia a formar homopolímero que a injertar, y por el contrario si se utiliza el método de preirradiación, se debe utilizar una concentración de monómero superior al 50%, ya que a concentraciones más pequeñas o menores el injerto será muy pobre porque existe menor cantidad de radicales que copolimerizarán la matriz polimérica.

3.5.5 Efecto del disolvente

En el caso de la Irradiación del sistema: polímero-monómero-disolvente (método directo), es importante que la estructura química del monómero y el disolvente sea similar. En el caso del método de preirradiación también debe ser compatible el monómero con el disolvente. En ambos casos es muy importante tomar en cuenta que el disolvente empleado debe disolver al monómero, pero no disolver a la matriz polimérica a injertar así como al copolímero de injerto. Dicho disolvente debe ser capaz de hinchar el polímero a injertar. En el caso más simple, cuando no existe transferencia de energía E de excitación entre los componentes, la velocidad de iniciación es:

$$V_i = [G(R)_m f_m + G(R)_s f_s] [I / 100N_A]$$

Donde $G(R)_m$ y $G(R)_s$ son los rendimientos de radicales del monómero y del disolvente, f_m y f_s son las fracciones molares de los mismos, en este caso la velocidad de polimerización es:

$$V = \{K_p k_t [M]\} \{[G(R)_m f_m + G(R)_s f_s]\}^{0.5}$$

Donde N_A es el número de Avogadro

3.5.6 Efecto del Espesor

En el proceso de injerto de polímeros el incremento depende de la difusión del monómero en la película. Existen varios trabajos en los cuales se estudia la cinética de injerto con respecto al espesor. El efecto de la difusión del monómero trae como resultado una reducción de la velocidad de injerto de películas gruesas comparadas con películas delgadas.

3.6 ÓPTICA NO LINEAL DE SEGUNDO ORDEN

En términos sencillos la óptica no lineal de segundo, es un fenómeno que se desea presenten los materiales plásticos, los cuales adquieren sus propiedades ópticas por medio del agregado de sustancias conocidas como cromóforos. El origen de estas propiedades ópticas es fácil de comprender: como la luz es una onda electromagnética, el paso de un haz luminoso puede afectar a los electrones del cromóforo. Los electrones perturbados crean una onda electromagnética propia, transfiriendo la energía de la luz original de molécula a molécula a lo largo de todo el material. Como resultado de este efecto cooperativo, la transmisión de la luz se desacelera dentro del plástico y el haz emergente de luz puede dejar el material orientado en una dirección distinta a la de entrada. Estas propiedades se describen por medio de la cantidad denominada índice de refracción. La aplicación de un campo eléctrico adicional al material produce como resultado final la capacidad de modificar la sensibilidad de los electrones a los haces de luz y en consecuencia también poder cambiar la velocidad para alterar la velocidad y/o la dirección del haz lumínico.

3.6.1 Momento Dipolar Permanente

Ya que la materia está compuesta de cargas eléctricas, es conveniente analizar que sucede cuando ésta se somete a un campo eléctrico. Consideremos un arreglo de cargas dispuesto en un dipolo eléctrico, éste consiste en dos cargas de igual magnitud y sentido opuesto, $+q$ y $-q$, separadas por una distancia "d".

El momento dipolar eléctrico, " μ ", se define como un vector que se dirige de la carga negativa a la carga positiva, con magnitud igual a:

$$\mu = qd$$

Existe conexión entre el concepto eléctrico y la estructura de una molécula real. En una molécula diatómica del tipo A-B resulta lógico suponer que uno de los átomos tiene mayor afinidad por los electrones del enlace. Debido a ello, en uno de los átomos existirá un déficit de carga electrónica y en el otro un exceso correspondiente.

En una molécula diatómica heteronuclear se presenta un momento dipolar de magnitud:

$$\mu_0 = \delta d_{AB}$$

Los momentos dipolares de moléculas pueden determinarse experimentalmente, lo mismo que sus distancias intermoleculares d_{AB} . De aquí que los desplazamientos de carga, δ , de un átomo a otro puedan conocerse. Para moléculas poliatómicas puede obtenerse el momento dipolar total sumando los vectores del momento dipolar de cada enlace. En el agua, por ejemplo, donde el ángulo H-OH es de 105° , el momento dipolar se obtiene mediante una suma vectorial.

3.6.2 Polarizabilidad

Los momentos dipolares permanentes, se presentan en ausencia de cualquier otra interacción. Existe otro tipo de momentos dipolares, llamados inducidos, que aparecen cuando actúa un campo eléctrico externo, E , sobre un átomo o molécula.

En los átomos existen conjuntamente cargas eléctricas con signos opuestos. Sin embargo, el centro de masa de los electrones en movimiento coincide con el núcleo y, por lo tanto, el momento dipolar eléctrico promedio del átomo vale cero (los centros de carga positiva y negativa coinciden, $d=0$). Algo similar ocurre en las moléculas muy simétricas debido a la cancelación de sus momentos dipolares de enlace.

A pesar de ello, al aplicar un campo eléctrico externo el movimiento electrónico se distorsiona y su centro de carga se desplaza a una distancia " d " del núcleo, induciéndose un momento dipolar.

El momento dipolar inducido es proporcional al campo eléctrico aplicado, E :

$$\mu_{ind} = \alpha E$$

α se conoce como la polarizabilidad de la especie química.

La polarizabilidad α es un parámetro característico de cada átomo. Para un mismo campo aplicado el átomo con mayor α sufrirá un mayor momento dipolar inducido. Ello implica una mayor separación de cargas eléctricas, α mide la mayor o menor facilidad para polarizar un átomo, ión o molécula.

Entonces, el momento dipolar de una molécula cuando ésta es sometida a un campo eléctrico débil como el de la luz visible, será igual a la suma de los momentos dipolares permanente e inducido:

$$\mu = \mu_0 + \alpha E$$

Cuando una muestra de un cierto elemento se coloque en un campo eléctrico, se inducirá en todos sus átomos un momento dipolar eléctrico μ_{ind} . Si tenemos N átomos por unidad de volumen, $\mu_0 N$ y $\mu_{ind} N$ representarían el momento dipolar total de la muestra por unidad de volumen, valor conocido como polarización "P".

$$P = N\mu = N\mu_0 + N\alpha E = P_0 + \chi^1 E$$

En donde P_0 , es la polarización permanente y χ^1 , es conocido como el factor de susceptibilidad de primer orden.

El factor de susceptibilidad χ^1 , está relacionado con el índice de refracción de los materiales de la siguiente manera:

$$N = (1 + 4\pi\chi^1)^{1/2} = F(\mu)$$

La relación anterior es muy importante, ya que muestra que en óptica lineal el fenómeno de refracción está íntimamente ligado con el momento dipolar de las moléculas que constituyen a un material determinado.

3.6.3 Hiperpolarizabilidad

Por otro lado, si la magnitud del haz de luz, de un campo eléctrico o de un magnético es lo suficientemente grande, el material puede responder oscilando armónicamente, emitiendo frecuencias diferentes a las del haz incidente. Con ello, las propiedades ópticas pueden ser directamente alteradas, esto se conoce como óptica no lineal, la cual es la responsable de muchos fenómenos ópticos los cuales son aprovechados para la manipulación de la información, esto es, su transporte, almacenamiento e interpretación.

La óptica no lineal de segundo orden debe su nombre a la dependencia no lineal del momento dipolar de la materia, con respecto a la intensidad del campo eléctrico aplicado:

$$\mu = \mu_0 + \alpha E + \beta E^2$$

β se conoce como la hiperpolarizabilidad de la especie química.

La existencia de este factor indica propiedades de óptica no lineal (ONL), de segundo orden en un material dado.

Así mismo, el momento dipolar total de la muestra por unidad de volumen, es un valor conocido como hiperpolarización "P":

$$P' = P_0 + \chi^1 E + \chi^2 E^2 \dots \dots (1)$$

En donde χ^2 , se conoce como factor de susceptibilidad de segundo orden.

Para evaluar las propiedades de óptica no lineal de segundo orden de un material dado, se mide experimentalmente el producto $\mu\beta$, y para que este material tenga una aplicación en optoelectrónica es necesario que este producto cumpla con el siguiente requisito:

$$\mu\beta \geq 2.2 \times 10^{-28} \text{ Debye-esul}$$

En la hiperpolarización P' (ecuación 1), el campo eléctrico puede expresarse como una oscilación sinusoidal $E = E_0 \cos \omega t$, así que la hiperpolarización puede ser reescrita como:

$$P' = P_0 + \chi^1 E_0 \cos \omega t + \chi^2 E_0^2 \cos^2 \omega t \dots\dots (2)$$

Tomando en cuenta que $\cos^2 \omega t = 0.5(1 + \cos 2\omega t)$, la ecuación anterior puede ser reescrita como:

$$P' = (P_0 + \chi^2 E_0^2) + \chi^1 E_0 \cos \omega t + \chi^2 E_0^2 \cos 2\omega t \dots\dots (3)$$

Físicamente, esta ecuación muestra que la polarización consiste de una contribución de campo de segundo orden el cual contribuye a la polarización estática (primer término), un componente de la frecuencia ω , correspondiente a la frecuencia de luz incidente (segundo término), y un nuevo componente de frecuencia doble, 2ω (tercer término).

De este modo, si un intenso haz de luz pasa a través de un material con propiedades de ONL de segundo orden, se producirá una luz con el doble de la frecuencia incidente, así como un campo eléctrico estático. El primer proceso se llama generación del segundo armónico (SHG), y el segundo proceso se conoce como rectificación óptica.

La ecuación (3), representa un modelo simplificado de un campo eléctrico $E(\omega t)$ sencillo, que actúa sobre un material.

El modelo general de óptica no lineal de segundo orden involucra la interacción de los electrones del material de ONL con dos distintas ondas de campos eléctricos E_1 y E_2 . Supongamos, por ejemplo, que se usan dos laceres de diferentes frecuencias. El término de segundo orden de la ecuación (2), con dos ondas que interaccionan y tienen amplitudes E_1 y E_2 se transforma en:

$$P^2 = \chi^2 [E_1 \cos \omega_1 t + E_2 \cos \omega_2 t] \dots\dots (4)$$

Mediante identidades trigonométricas se tiene:

$$P^2 = \chi^2 [E_1^2 \cos^2 \omega_1 t + 2E_1 E_2 \cos \omega_1 t \cos \omega_2 t + E_2^2 \cos^2 \omega_2 t] \dots (5)$$

$$= 0.5 \chi^2 \{ E_1^2 [\cos^2 \omega_1 t + 1] + 2E_1 E_2 [\cos(\omega_1 + \omega_2)t + \cos(\omega_1 - \omega_2)t] + E_2^2 [\cos(2\omega_2 t) + 1] \}$$

Esta ecuación muestra que cuando dos haces de luz de frecuencias ω_1 y ω_2 interactúan con los átomos de un material ONL, la polarización contiene una suma ($\omega_1 + \omega_2$) y una diferencia ($\omega_1 - \omega_2$) de frecuencias, y el primer armónico de ambas frecuencias con contribuciones que dependen de la magnitud del coeficiente de ONL χ^2 .

Esta combinación de frecuencias conduce a la suma de frecuencias, a la diferencia de frecuencia y a la generación de la frecuencia del segundo armónico SFG, DFG y SGH respectivamente, (ver tabla 1).

Tabla 1. Efectos de la óptica no lineal.

ORDEN	SUSCEPTIBILIDAD	EFFECTOS
1	χ^1	Refracción
2	χ^2	Generación del segundo armónico $\omega + \omega = 2\omega$ Mezclado de frecuencias $\omega_1 \pm \omega_2 = \omega_3$ Amplificación paramétrica y oscilación $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ Efecto Pockel $\omega + 0 = \omega$

3.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EN POLÍMEROS

En la determinación de la naturaleza de una sustancia desconocida es necesario someterla a ciertas pruebas o ensayos, los cuales son capaces de suministrar información valiosa que va desde estructura molecular hasta características físicas de tal sustancia.

La caracterización de compuestos orgánicos es una gran herramienta en la verificación de los resultados obtenidos, ya que consta de diversos métodos los cuales proporcionan un conjunto de datos que auxilian en la conclusión del objetivo. Existen diferentes métodos tanto en la caracterización de polímeros, como en la de compuestos orgánicos.

3.7.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

La espectroscopia de infrarrojo ha llegado a ser una de las técnicas más importantes para la determinación de la estructura molecular. La región del infrarrojo es una determinada zona de la radiación electromagnética, situada por debajo de la parte roja de la región visible. Como toda radiación electromagnética, la radiación infrarroja es un movimiento ondulatorio, formado por un campo magnético oscilante.

El espectro de IR es una propiedad altamente característica de un compuesto orgánico, puesto que ayuda a conocer la estructura de un compuesto ya que indica los grupos funcionales que se encuentran en una molécula. La absorción de la luz infrarroja produce cambios en las vibraciones de una molécula, ésta vibra constantemente, sus enlaces se alargan y contraen unos con respecto a otros, es decir un grupo de átomos determinado da origen a bandas de absorción características absorbiendo luz de frecuencias determinadas, que son prácticamente las mismas de un compuesto a otro.

3.7.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), es una técnica de análisis térmico que ha sido utilizada por más de dos décadas para medir temperaturas y flujos de calor asociados con transiciones en los materiales como una función del tiempo y temperatura. Tales mediciones proporcionan información cualitativa y cuantitativa, acerca de cambios físicos y químicos que involucran procesos endotérmicos y exotérmicos o cambios en la capacidad calorífica.

La calorimetría diferencial de barrido es un análisis termodinámico el cual sirve para observar las transiciones físicas que sufre el material al irse calentando a un flujo constante de calor. Cuando un material pasa por un cambio de estado físico, por ejemplo, una fusión o una transición cristalina de una forma a otra, o cuando reacciona químicamente, tiene lugar una absorción o un desprendimiento de

calor. Muchos de estos procesos pueden ser iniciados simplemente aumentando la temperatura del material. Los calorímetros diferenciales de barrido están diseñados para determinar las entalpías de estos procesos, midiendo el flujo de calorífico diferencial requerido para mantener una muestra del material, y una referencia inerte a la misma temperatura. El método es uno de los más importantes en la determinación de las mesofases de un cristal líquido.

En este análisis un circuito de temperaturas medias mide y controla la temperatura en los recipientes de la muestra y referencia, para ajustarse a un programa predeterminado de tiempo-temperatura. Esta temperatura se representa sobre uno de los ejes de un registrador x-y, al mismo tiempo, un circuito de diferencias de temperatura compara las temperaturas de los recipientes de la muestra y de la referencia, suministrando energía para calentar la resistencia situada en cada recipiente hasta que las temperaturas se mantengan iguales. Cuando la muestra experimente una transición térmica, la potencia de las dos resistencias se ajusta para mantener sus temperaturas, y entonces se registra sobre el segundo eje del registrador una señal proporcional a la diferencia de potencia.

DSC, es una técnica de análisis térmico más ampliamente utilizada con aplicación a polímeros, materiales orgánicos y también para varios materiales inorgánicos.

3.7.3 Microscopio de Luz Polarizada

Por medio del microscopio de luz polarizada se observa si existe birrefringencia (reflexión de luz por planos orientados); al calentar se puede observar si existen o no cambios cristalinos en el estado fundido, hasta la temperatura isotrópica donde no hay reflexión de luz y la superficie es negra. Esta técnica al igual que el DSC ayuda a identificar si un compuesto presenta propiedades de cristal.

CAPITULO IV
DESARROLLO EXPERIMENTAL

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Obtención del Cristal Líquido: 4-[2-(hidroxi)etiloxi]-dietinil-fenil-4-benzaldehido

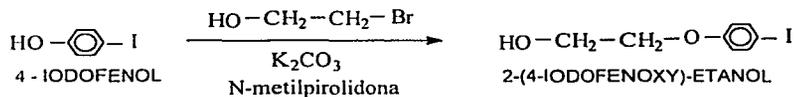
Para la síntesis del cristal líquido: 4-[2-(hidroxi)etiloxi]-dietinil-fenil-4-benzaldehido, se llevo a cabo la ruta de síntesis 1 y la ruta de síntesis 2, obteniéndose un compuesto en cada ruta de síntesis. Finalmente estos dos compuestos obtenidos reaccionan, por medio de la reacción de Cadiot y así se obtiene el cristal líquido.

A continuación se describen las dos rutas de síntesis y la reacción final (reacción de Cadiot):

4.1.1 Ruta de Síntesis 1

Para la obtención del compuesto: 4-[2-(hidroxi)etiloxi]-fenil-bromo-acetileno se realizaron 4 reacciones:

Reacción 1

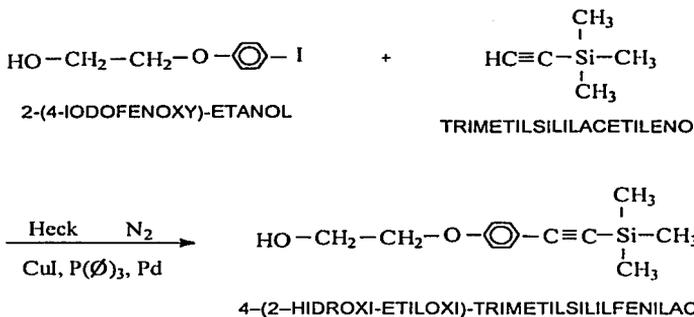


Esta reacción se llevo a cabo en un matraz bola de 250 mL . Los reactivos que se agregaron (el orden de éstos no importo) fueron: 4-Iodofenol, carbonato de potasio K_2CO_3 , disolviéndose con 2-bromoetanol y como catalizador se agregó 1-metil-2-pirrolidona.

El tiempo de reacción fue de 24 horas, a una temperatura de 50°C y con agitación magnética. La reacción se siguió por cromatografía en capa fina.

Una vez finalizada la reacción se precipito el compuesto obtenido con aproximadamente 2 L de agua destilada, se formó un precipitado de color blanco. Se decantó este precipitado blanco, se filtró y finalmente se dejo en un desecador para eliminar el agua que aún tenia y el bromoetanol que no reacciono. El precipitado se mantuvo en el desecador, hasta que se seco completamente.

Reacción 2



Como se observa para esta reacción uno de los reactivos es el producto obtenido en la reacción 1. Esta reacción (reacción de Heck) se realizó en matraz bola de dos bocas, el orden de adición de los reactivos y catalizadores fue:

- 1° 2-(4-Iodofenoxy)-Etanol (sólido)
- 2° Piridina (líquido)
- 3° Trietilamina (líquido)
- 7° Trimetilsililacetileno (líquido)

Catalizadores:

- 4° Yoduro de cobre
- 5° Trifenilfosfina
- 6° Paladio

Por una boca del matraz se agregaron los reactivos y catalizadores y por la otra entraba el nitrógeno gas N_2 . La atmósfera de N_2 se colocó antes de agregar los reactivos.

El tiempo de reacción fue de 5 horas, a temperatura ambiente, con agitación magnética y como se menciona antes en presencia de nitrógeno gas N_2 .

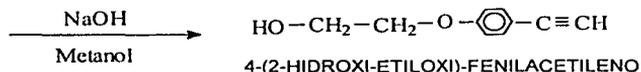
La reacción se siguió por cromatografía en capa fina. Una vez terminada la reacción se obtuvo una solución de color café oscuro y un poco viscosa.

Se filtro esta solución, de esta manera se eliminó la trietilamina (precipitado de color amarillo) y el filtrado es de compuesto deseado (solución de color café). Después a esta solución de color café se destiló a presión reducida para eliminar la piridina y trietilamina que aún tenía. La destilación finalizó y se obtuvo un líquido viscoso de color café.

Finalmente se realizó una extracción con una solución éter-agua, en un embudo de separación de 2 L. La solución que se extrajo (compuesto deseado-éter) se dejó en la campana para que se evaporara el éter. De esta forma se obtuvo el compuesto: Trimetilsilil-4-[2-(hidroxi)etiloxi]-fenil-acetileno.

Reacción 3

Para esta reacción el compuesto obtenido en la reacción 2: Trimetilsilil-4-[2-(hidroxi)etiloxi]-fenil-acetileno reacciona con hidróxido de sodio (30% en exceso) y metanol:



Se preparo una solución 2M de NaOH (en lentejas) en metanol, se agrego a un matraz erlenmeyer de 250 mL, donde previamente se coloco el compuesto: Trimetilsilil-4-[2-(hidroxi)etiloxi]-fenil-acetileno.

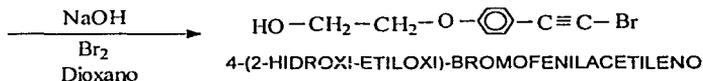
De esta forma se dejo reaccionar durante 3 horas, a temperatura ambiente y agitación magnética.

Después de finalizada la reacción, se obtuvo una solución de color café. Ésta solución se extrajo con una solución éter-agua.

Finalmente se recristaliza el compuesto con hexano, es decir se disolvió el compuesto con hexano y se dejó a reflujo durante dos horas, se decanta la solución y se dejó en la campana para que se evaporara el hexano y se formaran los cristales del compuesto: 4-(2-hidroxi-etiloxi)-fenilacetileno. Los cristales formados son de color blanco.

Reacción 4

En esta reacción el reactivo es el compuesto obtenido en la reacción anterior: 4-(2-hidroxi-etiloxi)-fenilacetileno que reacciona con hidróxido de sodio NaOH, bromo y dioxano:



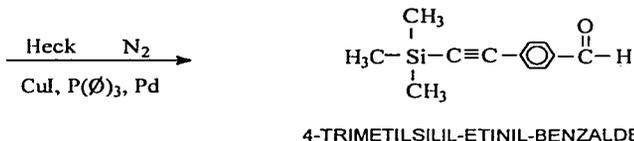
Esta reacción ya no se realizó debido a que se obtuvo un rendimiento muy bajo en la reacción 3, es decir no se tuvo la suficiente cantidad del reactivo: 4-(2-

hidroxi-etiloxi)-fenilacetileno para poder llevar a cabo esta última reacción de la ruta de síntesis 1.

4.1.2 Ruta de Síntesis 2

Para obtener el compuesto:4-Etililbenzaldehído, se realizaron 2 reacciones:

Reacción 5



Esta reacción al igual que la reacción 2 de la ruta de síntesis 1, es una reacción de Heck. La reacción se llevo a cabo en un matraz bola de dos bocas de 500 mL, el orden de adición de los reactivos y catalizadores fue:

- 1° 4-Bromobenzaldehído (sólido)
- 2° Piridina (líquido)
- 3° Trietilamina (líquido)
- 7° Trimetilsililacetileno (líquido)

Catalizadores:

- 4° Yoduro de cobre
- 5° Trifenilfosfina
- 6° Paladio

La reacción fue en atmósfera de nitrógeno gas N₂, a temperatura ambiente, con agitación magnética, durante 5 horas.

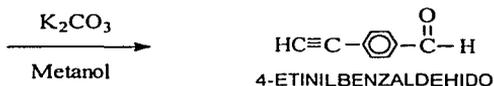
La reacción se siguió por cromatografía en capa fina. Al finalizar ésta se observó una solución de color café y un precipitado de color café mas claro. Esta solución

se filtró con un filtro de poro grueso, el precipitado que se obtiene después de filtrar se lavó con trietilamina con el objetivo de obtener más producto. El filtrado se destiló a presión reducida para eliminar la piridina y la trietilamina, obteniéndose un líquido de color café.

Después este líquido se precipito agregando una solución Agua-HCl al 30%, de esta manera se formo un precipitado de color café. El precipitado se filtro y se lavó con agua destilada hasta obtener un pH neutro del agua filtrada, posteriormente se coloco en un desecador para eliminar el agua completamente. Finalmente se recristalizó el precipitado de color café con hexano, es decir se disolvió con hexano, se agrego carbón activado y se calentó esta solución para poder filtrar más rápido, se filtró con un filtro de poro grueso y se obtuvo un líquido de color amarillo y transparente. Después se dejo este líquido en la campana para que se evaporara el hexano y se formaran los cristales del compuesto deseado. Una vez que se evaporo el hexano, se formaron cristales con una coloración ligeramente amarilla, los cristales se colocaron en desecador. De esta forma se obtuvo el compuesto: 4-Trimetilsilil-etinil-benzaldehído.

Reacción 6

En esta reacción el reactivo es el producto obtenido en la reacción anterior: 4-Trimetilsilil-etinil-benzaldehído, que reacciona con carbonato de potasio K_2CO_3 (30% en exceso) y metanol:



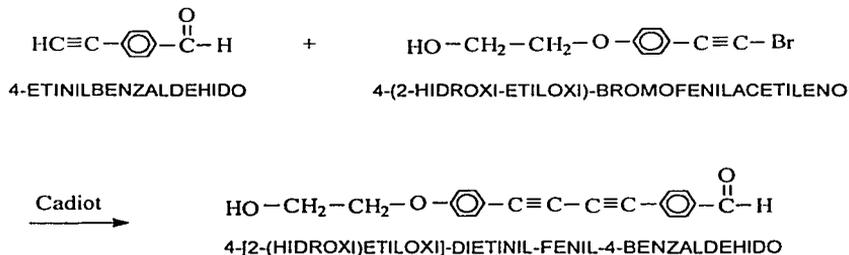
La reacción se llevo a cabo en matraz de fondo plano de 500 mL , primero se agregaron los cristales obtenidos en la reacción anterior, carbonato de potasio K_2CO_3 (polvo) y metanol.

Las condiciones de la reacción fueron: a temperatura ambiente, con agitación magnética y tiempo de reacción de 3 horas.

La reacción se siguió por cromatografía en capa fina. Después de finalizada la reacción se obtuvo una solución de color amarillo y un precipitado de color amarillo también pero más intenso. Se filtro la solución, utilizando un filtro de poro grueso. De esta manera se separa el precipitado, que es el compuesto deseado, de la solución. Después este precipitado se coloco en un desecador y así se obtuvo el compuesto: 4-Etinilbenzaldehído.

4.1.3 Reacción de Cadiot

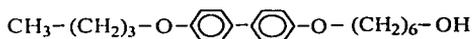
Esta reacción, como se menciono antes, es la reacción final para obtener el cristal líquido: 4-[2-(hidroxi)etilo]xí-dietinil-fenil-4-benzaldehído. En esta reacción los reactivos son los dos compuestos que se obtendrían en las dos rutas de síntesis, pero desafortunadamente no se realizo debido a que no se obtuvo el compuesto de la ruta de síntesis 1: 4-[2-(hidroxi)etilo]xí-fenil-bromo-acetileno. Es decir no se llevo cabo la reacción 4 de la ruta de síntesis 1, porque no se tuvo suficiente cantidad de reactivo (producto obtenido en la reacción 3).



4.1.4 Síntesis de los Cristales Líquidos

Para lograr la interacción entre el copolímero de injerto y el cristal líquido, es necesario que éste último contenga un grupo funcional adecuado. En esta tesis se utilizaron dos cristales líquidos obtenidos en trabajos anteriores en el Laboratorio de Macromoléculas del Instituto de Ciencias Nucleares, a continuación se describe como se obtuvieron:

- Obtención del Mesógeno CL-4,6'Alcohol

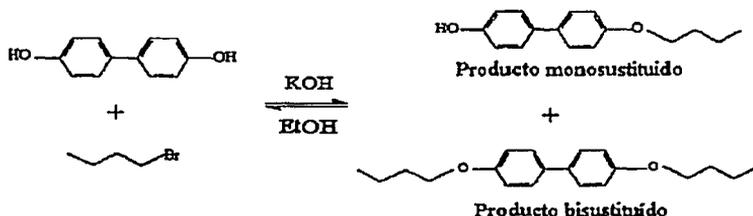


Se preparó inicialmente una solución 0.89M de KOH (en lentejas) en metanol seco. El reactivo inicial, el 4,4'bifenol fue neutralizado con la solución anterior y se colocó en un matraz bola de dos bocas. La solución se tornó amarillo verdosa, dejándose calentar hasta conseguir el reflujo (aproximadamente 4 horas).

Se mezcla en un vaso de precipitados 15 mL de 1-bromobutano gota a gota mientras se sigue calentando la mezcla de reacción que cambia a un color amarillo.

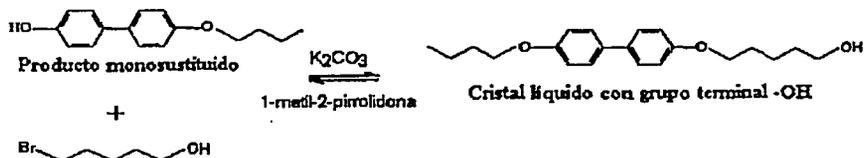
Se deja a reflujo durante 24 horas, aunque ya desde antes se puede apreciar la formación de un precipitado. Los productos, mayoría monosustituído y minoría bisustituído precipitan durante ese tiempo. Se filtra en caliente y el filtrado se deja enfriar a temperatura ambiente, dejando evaporar un poco de disolvente para obtener más producto. El sólido obtenido se lava con metanol seco y se adiciona HCl acuoso 0.1M hasta que se forme una emulsión. La emulsión se agita por 30 minutos y entonces se filtra y se lava con agua. La pasta blanca resultante fue secada y disuelta en etanol, se filtra en caliente para remover cualquier indicio de producto bisustituído y se recristaliza dos veces.

Reacción

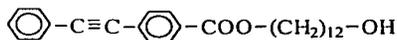


Este producto monosustituído obtenido en la reacción anterior se adiciona a una solución de K_2CO_3 en 1-metil-2-pirrolidona, para esto, se muele perfectamente el K_2CO_3 para obtener una mayor superficie de contacto pues no se disuelve en el medio. Se deja en agitación y calentamiento, teniendo cuidado con la humedad pues la 1-metil-2-pirrolidona es sensible al aire y la humedad. Después de agregar el producto monosustituído se deja calentando hasta reflujo. Luego, se agrega gota a gota el 6-bromo-1-hexanol a la mezcla de reacción. La reacción se siguió por cromatografía en capa fina, después de 8 días de reflujo se evapora el disolvente al vacío pues su punto de ebullición es de $250^\circ C$. Se retira sólo una parte del disolvente y se agrega agua a la mezcla de reacción, en seguida se observa precipitado. Este precipitado se filtra y se lava con agua destilada. Se observa la formación de una pasta café. Se acidifica y se recristaliza de metanol con carbón activado. Se obtiene un producto blanco, en forma de pasta. No se logró obtener un producto cristalino a pesar de probar varios disolventes y recristalarlo.

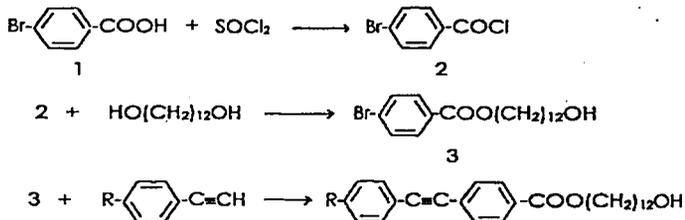
Reacción



- Obtención del Cristal Líquido:



La ruta de síntesis se muestra en el siguiente esquema:



El 4-Bromo-(12-hidroxi)dodecil benzoato(3) fue obtenido de la esterificación del cloruro de 4-bromobenzoilo(2) (0.317 mol) con 1,12-dodecandiol (0.105 mol), en piridina (300 mL) a temperatura ambiente, durante 72 horas, con agitación magnética y con nitrógeno gas N_2 . La mezcla de reacción fue agregada en ácido clorhídrico diluido, el sólido precipitado fue filtrado y repetidamente lavado con agua. El producto fue extraído con tolueno y un polvo blanco que tiene un punto de fusión de 49-50°C fue obtenido con un 54% de rendimiento por evaporación del tolueno bajo presión reducida.

En un matraz que contenía piridina (30 mL) y trietilamina (20 mL), bajo un flujo de nitrógeno gas, se agregó el compuesto (3) (10g, 0.026 mol), fenilacetileno (5 mL, 0.051mol), trifenilfosfina (0.1g), CuI (0.1g) y PdCl₂ (0.1g) . La mezcla estuvo con agitación magnética, con atmósfera de nitrógeno, a 65-70°C durante 24 horas.

4.2 Injerto de Cloruro de Acriloilo en Polipropileno CA-g-PP

Para obtener copolímeros de injerto, se empleó el método de irradiación directa, ya que en un trabajo previo se estudió cual es el mejor método para injertar cloruro de acrililo (CA) en polipropileno (PP), y se encontró que el método de irradiación directa es por el cual se obtiene mayor porcentaje de injerto.

4.2.1 Materiales

Se utilizaron películas de polipropileno de aproximadamente 0.06 mm de espesor, con dimensiones de 1 cm de ancho y 5 cm de largo, un peso molecular de $M_n = 39,000$, $M_w = 179,000$ determinado por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), para el cual se empleó un equipo de Varian 9002 e integrador Varian 4400, en el IIM-UNAM. Dichas películas se purificaron con metanol agitando magnéticamente durante 24 horas y posteriormente se secaron a vacío para eliminar el disolvente empleado en su purificación.

El monómero empleado: cloruro de acrililo (CA), se destiló a presión reducida para eliminar el inhibidor e impurezas. El monómero es de Aldrich (No.A2,410-9) con 96% de pureza, punto de ebullición 72-76°C, $n_D^{20} = 1.4350$, densidad de 1.114 g/mL .Formula: C₃H₃ClO; Peso molecular: 90.51 g/mol.

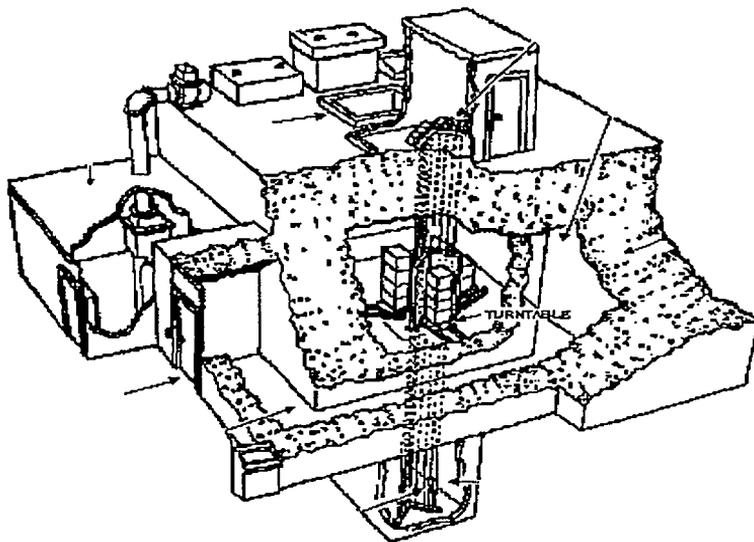
4.2.2 Descripción del Equipo

Línea de Vacío. Para la preparación de muestras a irradiar, se contó con una línea de vacío con una presión de aproximadamente 0.30 mmHg, en la cual se desgasificaron las ampollitas (sistemas que contienen al película-monómero-solvente), mediante la congelación y descongelación del monómero, con nitrógeno líquido; esto es para extraer al máximo el aire atrapado que pudiese inhibir la reacción de injerto. Una vez terminada esta acción, la ampollita es sellada, quedando lista para ser irradiada.

En la elaboración de las ampollitas se utilizaron tubos de ensaye marca Pyrex, los cuales fueron acoplados a tubos de vidrio de 15 cm. Se trabajó a intensidades de radiación de 5.2 kGy/h y 2.3 kGy/h, empleando una fuente de rayos gamma de ⁶⁰Co (Gammabeam 651PT), ubicada en el Instituto de Ciencias Nucleares.

Gammabeam 651PT. El material radiactivo de este irradiador esta ensamblado en doble barra de acero inoxidable tipo C-188 sellada, que evita el contacto directo con el blindaje biológico (agua desionizada) y con las muestras de laboratorio o los productos industriales. El manejo de las barras con ^{60}Co se opera de manera remota a través de una consola y una llave de acceso. Los productos o muestras a irradiar pueden colocarse por tiempos predeterminados con el fin de alcanzar la dosis deseada, y pueden obtenerse dosis variables seleccionando el número de fuentes, sus posiciones (alturas respecto del piso o distancia respecto del centro de las mismas).

Las paredes que sirven de blindaje a la cámara de irradiación están diseñadas para una carga de hasta 200, 000 Ci de actividad, con una densidad de concreto de 20.36 g/cm^3 . Las partes principales de Gammabeam 651PT se muestran en la siguiente figura:



GAMMA BEAM 651-PT

4.2.3 Injerto de los Acrilatos Funcionales

Preparación de las ampollitas. Para evitar la formación de peróxidos y/o hidroperóxidos, fue necesario eliminar la humedad, el oxígeno e impurezas contenidas en el aire dentro de la ampollita, a través del proceso de desgasificación, el cual consiste en congelar con nitrógeno el sistema película-monómero-solvente, y una posterior eliminación del aire residual, mediante la línea de vacío, este proceso se repite como mínimo cinco veces. Después de esto, se sella la ampollita.

La síntesis del injerto se realiza en dos partes, primero se injerta el monómero de cloruro de acrilato mediante el método de irradiación directa, y posteriormente se esterifica con metanol y con los cristales líquidos descritos anteriormente (o compuestos que contienen un grupo mesógeno).

Para su síntesis por el método directo se llevan a cabo los siguientes pasos:

1. Una vez purificadas las películas de polipropileno con metanol, se pesan y se colocan en una ampollita
2. En trabajos anteriores se encontró que la concentración de 70% de cloruro de acrilato en tolueno es la ideal para llevar a cabo el injerto. Por lo cual se agregó 10 mL de esta solución (6.3 mL de cloruro de acrilato y 2.7 mL de tolueno) a la ampollita, los cuales cubren en su totalidad a la película.
3. Se desgasifica el sistema película-monómero-solvente.
4. Se irradian las ampollitas a las dosis deseadas, a una intensidad de radiación constante.
5. Una vez irradiadas, se abren las ampollitas y se separa el copolímero de injerto, introduciéndolas a un sistema de tolueno, con agitación magnética durante 24 horas. El tolueno es un solvente que disuelve al homopolímero mas no al copolímero de injerto, de esta manera elimina el homopolímero y los residuos de monómero.
6. Posteriormente se realiza la esterificación con metanol seco, ya que este compuesto es más estable, evitando así una posible hidrólisis del grupo acrilato; y con los cristales líquidos.
7. Finalmente la película injertada y esterificada, se seca y se pesa para saber el porcentaje de injerto:

$$\% \text{ Injerto} = [(P_f - P_i) / P_i] \times 100$$

donde, P_f : peso final y P_i : peso inicial.

8. Se caracterizan las películas por medio de las técnicas de infrarrojo (IR) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

4.3 Esterificación de la películas Injertadas

La esterificación con metanol, se realizó para estudiar la cinética de la formación del injerto, manteniendo la dosis, intensidad de radiación, concentración de monómero, temperatura y tiempo de reacción. Se repitió el injerto de cloruro de acrilóilo, en este caso se esterifico con los cristales líquidos (disueltos en cloroformo) que tienen un grupo mesógeno mencionados anteriormente, para tratar de obtener un cristal líquido polimérico sin la necesidad de formar sales; es decir, injertar un cristal líquido directamente en el polipropileno.

El estudio preliminar de la cinética de injerto de cloruro de acrilóilo en polipropileno, en cual se esterifica con metanol, es debido a que los cristales líquidos son caros, se sintetizaron en el laboratorio (no se pueden comprar), el metanol por el contrario es barato.

El método alterno (usual) sería la síntesis de acrilato con un grupo mesógeno y su posterior injerto por radiación, sin embargo se ha encontrado, que con frecuencia se homopolimeriza el monómero de acrilato durante la síntesis, antes de ser injertado debido a que es un monómero muy reactivo. En este caso se obtiene el injerto de cloruro de acrilóilo en polipropileno en el cual únicamente se substituye el cloro por el cristal líquido.

La esterificación de las películas injertadas con los cristales líquidos fue de la siguiente manera: ambos cristales líquidos se disolvieron en cloroformo, a estas soluciones se agregó 0.2 mL de trietilamina como catalizador, finalmente se agregan las películas injertadas y se dejan esterificando durante 24 horas.

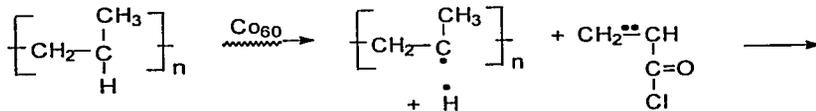
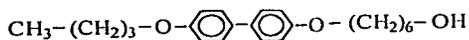
Una vez transcurrido este tiempo, se realiza una segunda esterificación con metanol seco, para esterificar aquellos sitios de acrilato aún sin reaccionar y susceptibles de hidrolizarse.

La concentración del Mesógeno CL-4,6'Alcohol fue de 0.048M y la del otro cristal líquido fue de 0.043M.

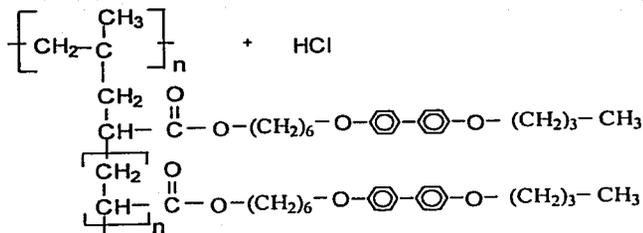
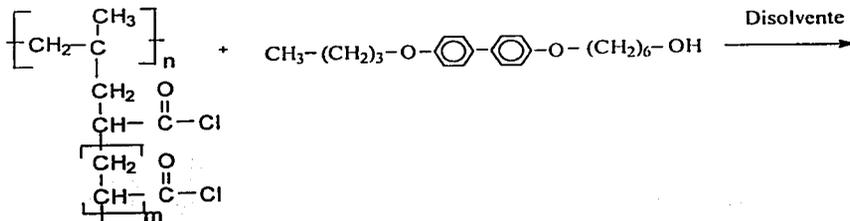
4.3.1 Unidad Estructural y Ruta de Síntesis del Injerto de Cloruro de Acrilóilo en Polipropileno

Se irradia el polipropileno (PP) en atmósfera inerte, empleando radiación gamma; mediante este proceso el PP pierde un hidrógeno, generándose los radicales libres, los cuales están en contacto con el cloruro de acrilóilo, dándose así el inicio del injerto.

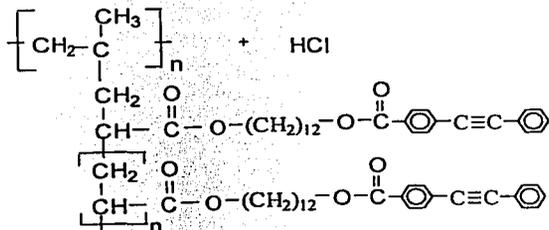
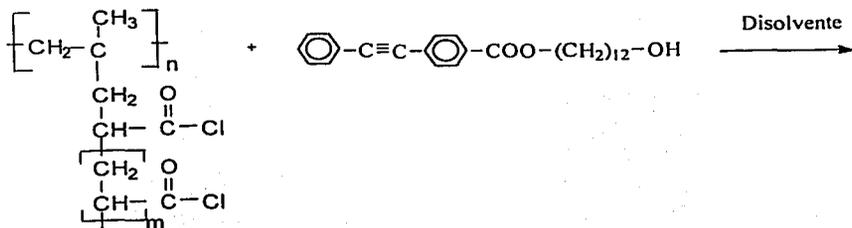
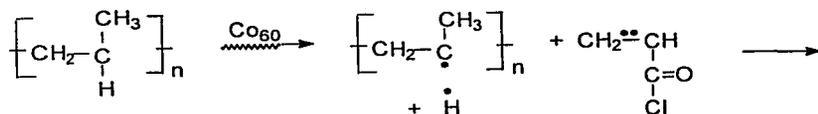
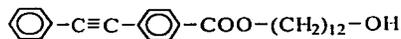
Para el Mesógeno CL-4,6'Alcohol es de la siguiente manera:



El copolímero de injerto obtenido se pone en contacto con el cristal líquido (disuelto en cloroformo) y se substituye el cloro por éste último:



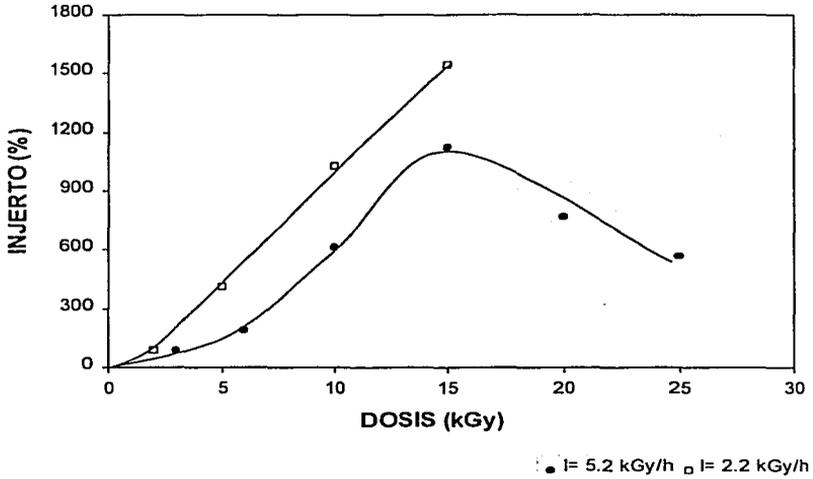
De igual manera es para el otro cristal liquido:



CAPITULO V
RESULTADOS Y DISCUSIONES

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Fig. 5.1 Injerto de cloruro de acrililo en películas de polipropileno en función de la dosis por el método de irradiación directa, esterificadas con metanol, concentración de monómero 70% en tolueno.



En la presente gráfica se observa que el injerto es directamente proporcional a la dosis, en el intervalo de 0 a 15 kGy independiente de la razón de dosis; superada la dosis de 15 kGy el porcentaje de injerto disminuye, esto es debido a que a dosis superiores hay una recombinación de radicales entre si y una posible degradación de copolímero de injerto obtenido.

Por lo que respecta a la intensidad de radiación se observa que a menor razón de dosis mayor porcentaje de injerto.

Cloruro de acrililoilo-g-PP esterificado con metanol.
I= 5.2 kGy/h

Dosis (kGy)	Injerto (% en masa)
3	81
6	188
10	609
15	1121
20	765
25	569

Cloruro de acrililoilo-g-PP esterificado con metanol.
I= 2.2 kGy/h

Dosis (kGy)	Injerto (% en masa)
2	82
5	407
10	1023
15	1539

Fig. 5.2.1 Espectro de infrarrojo del Polipropileno.

En este caso se observan las bandas características de CH_2 , CH_3 en la región de $2916, 1454$ y 1374 cm^{-1} .

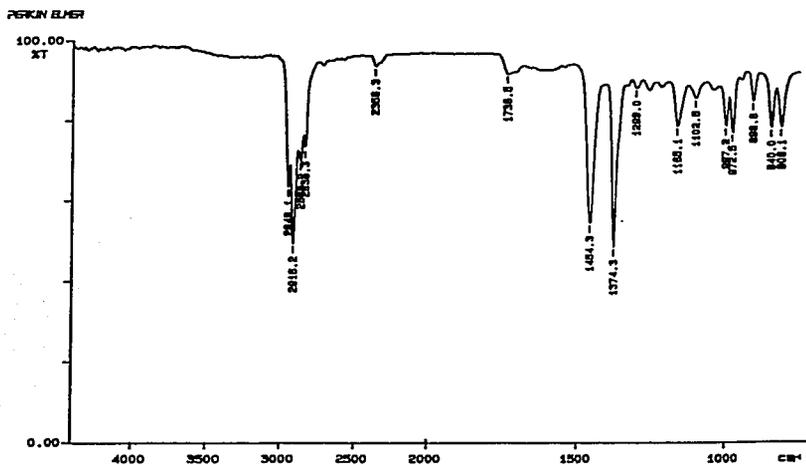


Fig. 5.2.2 Espectro de infrarrojo de sistema cloruro de acrililo-g-PP esterificado con metanol.

En el siguiente espectro se observa, la presencia de una banda a 1732 cm^{-1} correspondiente al carbonilo de acrilato, en 2915 cm^{-1} se observan las señales características de metilos y metilenos.

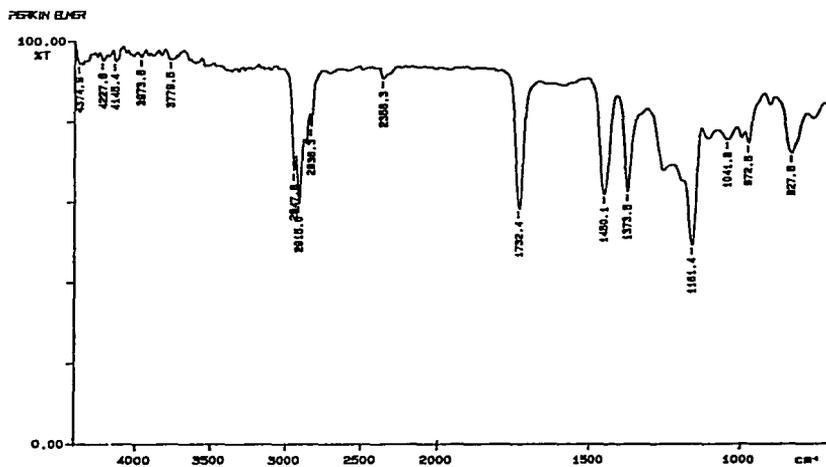
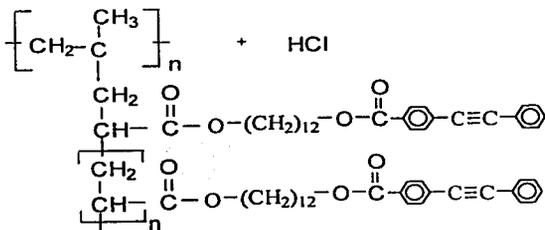


Fig. 5.2.4 Espectro de infrarrojo de:



En el espectro se observa la longitud de onda correspondiente al carbonilo en 1720 cm^{-1} .

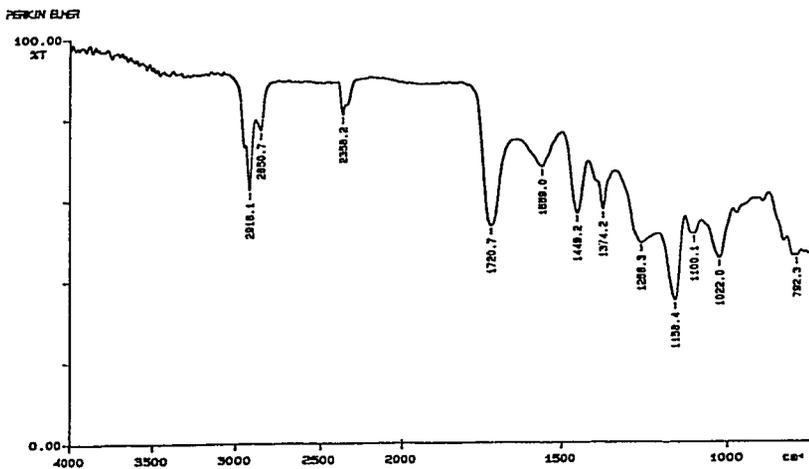


Fig. 5.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido del PP.

En este caso se observa el punto de fusión del polipropileno a una temperatura de 169 °C.

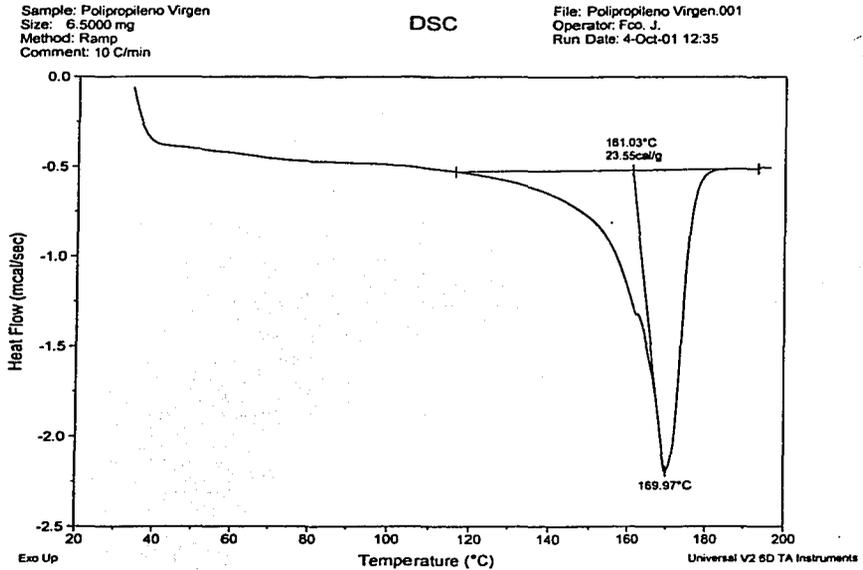


Fig. 5.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido de cloruro de acrililo-g-PP, esterificado con metanol.

Se observan dos cambios térmicos, el primero a 89 °C debido a un reacomodo en el sistema y el segundo a 175 °C correspondiente al punto de fusión del PP.

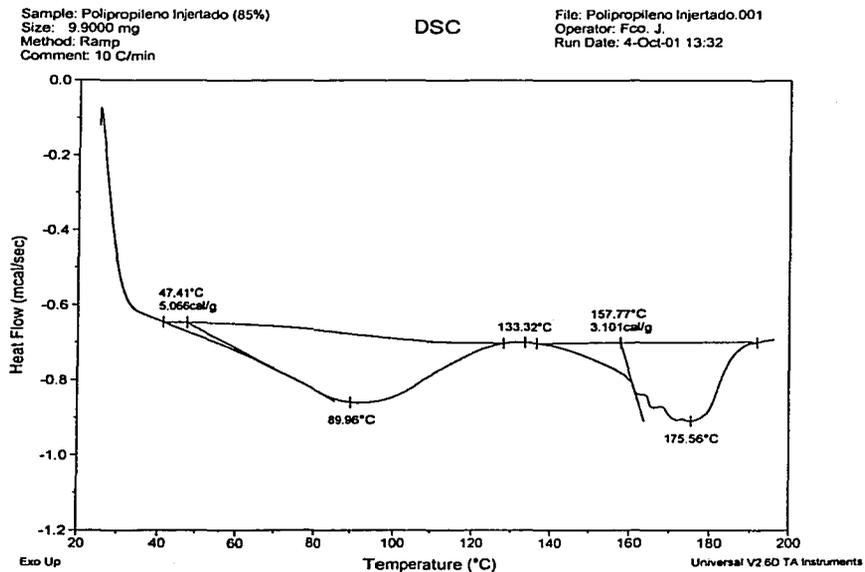
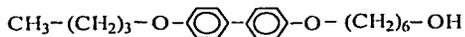


Fig. 5.3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido de:



Se observa la mesofase característica de cristal líquido. Tiene una mesofase de 116 °C a 154 °C correspondiente a una fase esméctica y otra de 154 °C a 241 °C (nemática).

Sample: CH3(CH2)3OC6H4C6H4O(CH2)6OH
Size: 5.2000 mg
Method: Ramp
Comment: 10 C/min

DSC

File: Cristal Liquido Dulce.001
Operator: Fco. J.
Run Date: 15-Nov-01 11:36

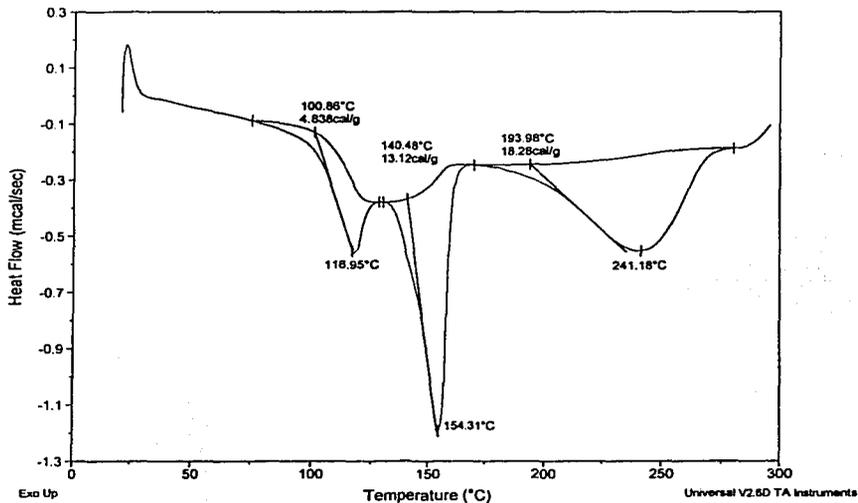
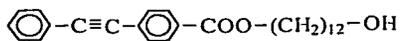


Fig. 5.3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido de:



Se observa el punto de fusión a 112 °C.

Sample: C6H4CCC6H4COO(CH2)12OH
Size: 3.9000 mg
Method: Ramp
Comment: 10 C/min

DSC

File: Cristal Liquido Ruth.001
Operator: Foa. J.
Run Date: 21-Nov-01 11:58

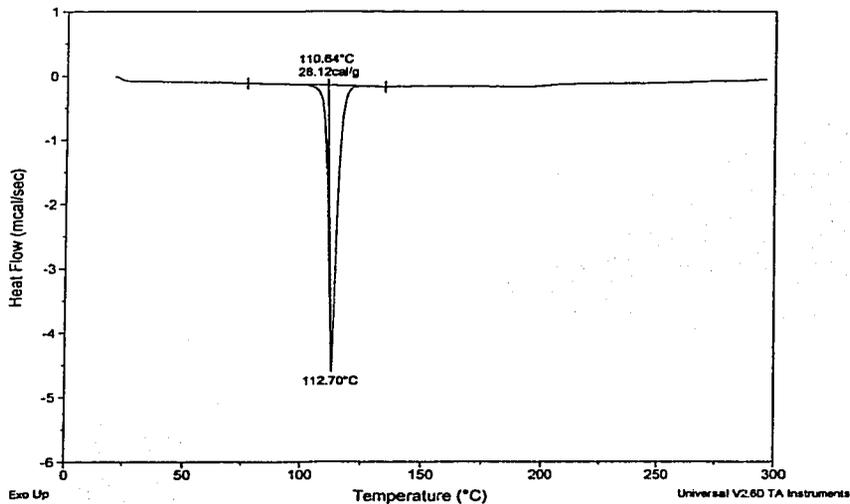
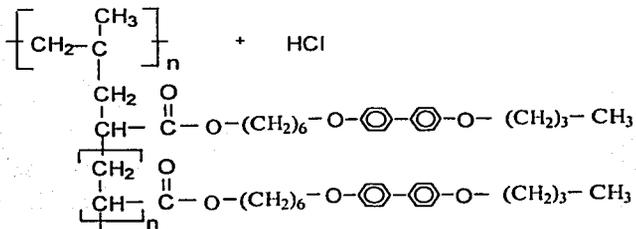


Fig. 5.3.5 Calorimetría Diferencial de Barrido de:



Se observa una mesofase en el intervalo 122 a 269 °C.

Sample: CA-g-PP Esterificado con CL^UD^r
 Size: 5.9000 mg
 Method: Ramp
 Comment: 10 C/min Muestra # 13

DSC

File: C:\...CA-g-PP Esterif. M#13
 Operator: Fco. J
 Run Date: 22-Nov-01 11:04

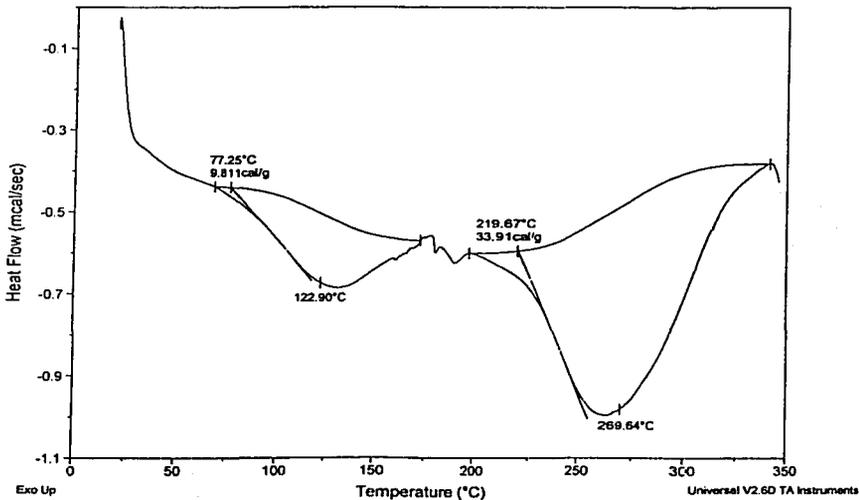
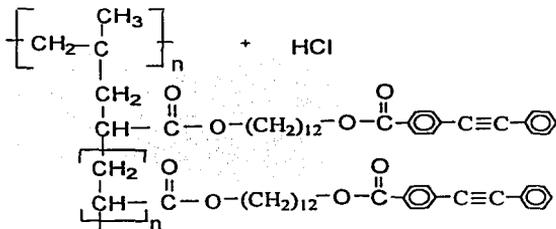


Fig. 5.3.6 Calorimetría Diferencial de Barrido de:

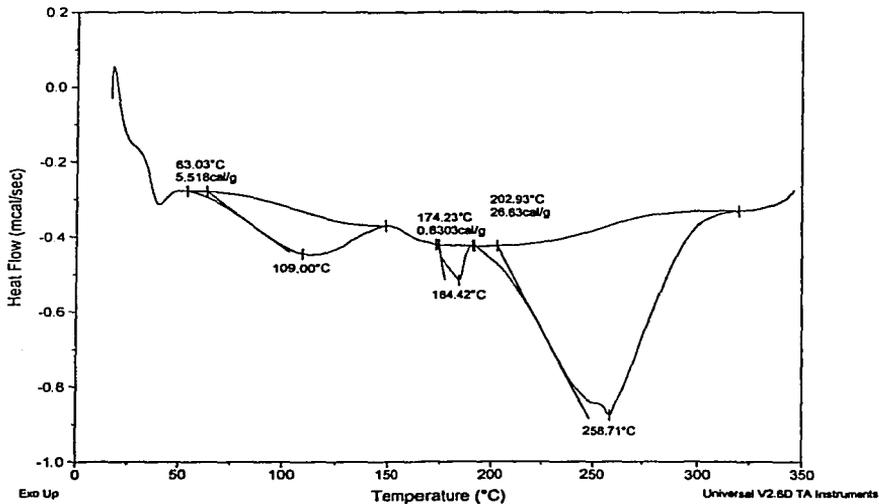


Se observan varios cambios térmicos, característicos de cristalinidad líquida, a pesar de que el compuesto antes de esterificar no presentaba mesofase.

Sample: CA-g-PP Esterificado con CL*R*
 Size: 6.2000 mg
 Method: Ramp
 Comment: 10 C/ min Muestra # 14

DSC

File: C:\...ICA-g-PP Esterif. M#14
 Operator: Fco. J.
 Run Date: 28-Nov-01 10:47



CAPITULO VI
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Se obtuvieron dos cristales líquidos poliméricos exitosamente, mediante el injerto de cloruro de acrilóilo por el método de irradiación directa y posterior esterificación con compuestos mesógenos.

En el caso de la curva patrón del injerto de cloruro de acrilóilo-g-PP se observó que a menor intensidad de radiación mayor injerto y la dosis óptima es 15 kGy, cabe mencionar que se trabajó a una dosis de 10 kGy, ya que a esta dosis no hay formación de homopolímero.

Por lo que respecta a la espectroscopia de Infrarrojo se pudo ver la presencia de los grupos característicos en cada caso, comprobando que es el compuesto deseado.

La calorimetría Diferencial de Barrido muestra para el PP un punto de fusión a 169 °C, se observa la mesofase de los cristales líquidos solos y los diferentes cambios térmicos característicos de un cristal líquido polimérico.

Además se llevó a cabo con éxito la síntesis de dos compuestos: 4-etinilbenzaldehído, 4-(2-hidroxietiloxi)-bromofenilacetileno con los cuales se podrá realizar una síntesis de un cristal líquido e injertar dicho compuesto en una matriz polimérica deseada, mediante el injerto previo de cloruro de acrilóilo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Emilio Bucio and Guillermina Burillo. (1997). Radiation-grafting of N,N-dimethylaminoethylmethacrylate onto polyethylene film by preirradiation method., *Polymer Bulletin* 38,587-594.
2. Emilio Bucio, Roustam Aliev and Guillermina Burillo. (1998). Radiation grafting of dimethylaminoethylmethacrylate onto poly(propylene). *Radiat. Phys Chem.*, Vol. 52, Nos. 1-6, 193-196.
3. N. I. Zhitariuk and N. I. Shtanko.(1990) Influence of factors on radiation grafting of styrene on poly(ethylene terephthalate) nuclear membranes. *Eur. Polym. J.* Vol 26, No. 8, pp. 847-851.
4. D. Campbell and A. Charlesby; (1972), Mechanism for enhanced crosslinking of polyethylene by incorporation of acrylic acid; *Chem. Zvesti*; 26, 250.
5. A. Chapiro (1962). *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience, New York.
6. Charlesby and P.J. Fydeler, (1972). Preliminary observations a new class of sensitizers for crosslinking polyolefins, *Radiat. Phys Chem.*, 4, 107.
7. B. D. Gupta and A. Chapiro; (1989). Preparation of ion exchange membranes by grafting into polyethylene; *Eur. Polym. J.*, 25, No. 11, 1137.
8. G. Hsiue and W. Huang; (1985), Preirradiation Grafting of Acrylic and Methacrylic Acid onto Polyethylene films: Preirradiation and Properties; *J. of Appl. Polym. Sci.*, 30, 1023.
9. Ishigaki, T. Sugo, K. Senoo, T. Okada, J. Okamoto and S. Machi; (1982a) Graft polymerization of acrylic acid onto polyethylene film by preirradiation Method. Part I.; *J. of Appl. Polym. Sci.*, 27, 1033.
10. C. Geraldine Bazuin and Amir Tork (1995). Generation of Liquid Crystalline Polymeric Materials from Non Liquid Crystalline Components via Ionic Complexation; *Macromolecules*, Vol. 28, No. 26.
11. Frank A. Brandys and C. Geraldine Bazuin (1996). Mixtures of an Acid-Functionalized Mesogen with Poly(4-vinylpyridine); *Chem. Mater.*, Vol. 8, No. 1.
12. J. March; (1992), *Advanced Organic Chemistry*, 4th Ed., Wiley-Interscience.

13. Jose Bellido (1986); Macromoléculas. Universidad Nacional Autonoma de México.
14. Aguirre Ma. Eugenia (1993); Síntesis de Acidos 4,4-Alquiltolan Carboxilicos y Estudios de sus Comportamientos Térmicos dentro del Poli(metacrilato de N,N-dimetilaminoetil). Tesis de Maestría Facultad de Ciencias UNAM.
15. Katime Issa (1994); Química Física Macromolecular. Bilbao España.
16. McNaughton (1975); Calorimetría Diferencial de Barrido. Perkin-Elmer Londres.
17. Morcillo Jesús (1981); Espectroscopía Infrarroja. Madrid España.
18. Navarrete y Cabrera (1993); Introducción al Estudio de los Radioisótopos Facultad de Química Edif. D. México.
19. Emilio Bucio (1996); Injertos de monómeros funcionales derivados de acrilato en películas de polietileno inducidos por radiación gamma. Tesis de Maestría Facultad de Química UNAM.
20. I. Yu. Prazdnikova R.R. Shifrina S. A. , Pavlov M.A., Bruk E. N., E. N. Teleshov (1989). Prof-radiation grafting of acrylamide from acetone solution onto polypropylene films irradiated in vacuum. Vysokomol. Soedin, Ser A, 31,1631.
21. Guillermina Burillo, Emilio Bucio, Ernestina Cervera, and Takeshi Ogawa. Grafting of Liquid Crystal Polymers via Noncovalent Bonding. Y. Poly(N,N-Dimethylaminoethylmethacrylate-g-Polyethylene) with Benzoic Acids. Enviada J. of Appl. Polym. Sci., Vol. 78, 972-978 (2000), New York, N. Y.
22. Collings Peter and Hird Michael (1997); Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics.
23. Chapiro, A., Radiation Chemistry of polymeric Systems, Wiley-Interscience, New York (1962).
24. Collings Peter., Liquid Crystals. New Jersey 1990.
25. Conde M. (2000); Enciclopedia del plástico 2000. Centro Empresarial del plástico. México.
26. Billmeyer W. (1984); Textbook of Polymer Science, 3er Ed. John Wiley and sons. USA.

ESTA TESIS NO SALE

DE LA BIBLIOTECA

27. Sperling H. (1992); Introduction to Polymer Science, 2a Ed. John Wiley and sons. USA.
28. Emilio Bucio, Gerardo Cedillo, Guillermina Burillo, and T. Ogawa. Radiation-induced grafting of functional acrylic monomers onto polyethylene and polypropylene films using acryloyl chloride. Polymer Bulletin 46, 115-121 (2001) Alemania
29. Ceresa R. (1976); Block and Graft Copolymerization, John Wiley and sons.
30. Brandup J., Immergut H. (1989); Polymer Handbook, 3a Ed. John Wiley and sons. USA.
31. Odian G. (1981); Principles of Polimerization, 3rd Ed. John Wiley and sons. USA.
32. Rodriguez F. (1984); Principios de Síntesis de Polímeros. El Manual Moderno. México.
33. Velasco U. (1990); Los Polímeros Síntesis y Caracterización. Limusa. México.
34. Akelah A. (1990); Functionalized Polymer and their Applications. Chapman and Hall. N.Y.
35. Cedillo G. (1997); Películas Poliméricas de Cristales Líquidos por medio de Injertos. Tesis de Licenciatura. UNAM. México.
36. Vargas D. (1999); Formación de Cristales Líquidos Poliméricos Via Interacciones No-Covalentes. Tesis de Licenciatura. UNAM. México.
37. Serway R. (1993); Física. Mc Graw Hill. México.
38. Geoffrey A., Kennet D. (1995); Polymer for Second-Order Nonlinear Optics, ACS Symposium Series 601. ACS Washington, D.C.
39. Wong C. (1993); Polymers for Electronic and Photonic Applications. Academic Press, INC. USA.
40. Takemoto k., et al (1997); Functional Monomers and Polymers. Marcel Dekker, INC. USA.
41. Arshady R. (1996); Functional Polymers: Syntheses and Applications. ACS. USA.
42. Levine F., et al, (1987); Macromolecules. 20, 716-722.

43. Willand C., et al (1988); In Nonlinear Optical and Electroactive Polymers. Plenum. New York.
44. McMurry J. (1994); Química Orgánica, 3ª Ed. Grupo Editorial América. México.
45. Ivanov V., (1992); Radiation Chemistry of Polymers. VSP Utrech. Netherlands.
46. Roberts R. (1961); Radiation Initiated Polymerization and graft Polymerization. International Atomic Energy Agency. Viena.
47. Mohler H. (1968); Reacciones Químicas bajo Radiación. Urmo, Bilbao.
48. Burrillo G., Mendoza R., Fomine S., Ogawa T. (1997); Polymer Bulletin. 39, 489-494.
49. Bucio E., Cedillo G., Burrillo G., Ogawa T., (2001); Polymer Bulletin. 46, 115-121.